

Resumen

El metal duro es ampliamente utilizado por su dureza y resistencia al desgaste, como herramienta de corte, en procesos de extrusión, minería y en la industria de extracción de petróleo. En varias de sus aplicaciones se ve afectado por la corrosión, lo que conlleva la pérdida de propiedades mecánicas y problemas de integridad estructural, reduciendo la vida en servicio de los componentes.

Conocer los mecanismos de avance de la corrosión y las consecuencias que tiene en la microestructura del material es importante de cara a desarrollar estrategias para combatirla. En este proyecto se aborda el problema desde un nuevo enfoque: la tomografía FIB-SEM.

Para la realización de este proyecto, tres muestras han sido sumergidas en una solución neutra rica en sales (*Synthetic Mine Water*), simulando así las condiciones de trabajo en aplicaciones mineras. Las tres muestras tienen una composición química similar, se quiere estudiar el efecto del uso de grados con diferente tamaño de grano (ultra-fino y mediano) y también el efecto de diferentes periodos de permanencia en la solución acuosa.

En primer lugar, se ha obtenido un conjunto de imágenes bidimensionales de las tres muestras mediante la técnica FIB-SEM. Ésta permite cortar la muestra mediante un haz de iones y tomar imágenes sucesivas de cada muestra, espaciadas entre sí una distancia del orden de los 20 nm.

Se ha desarrollado un procedimiento para el tratamiento de las imágenes 2D obtenidas, que se ha seguido con éxito y ha dado lugar a la renderización de un modelo 3D. Este modelo ha demostrado su robustez en comparación con resultados obtenidos mediante otras técnicas, y ha ofrecido la posibilidad de extraer diversa información. Principalmente ha sido la fracción de volumen perdido, la relación entre las superficies de las diferentes fases y el camino seguido durante el avance de la corrosión, lo que permite un mayor conocimiento de los mecanismos de corrosión y sobre los defectos producidos. Buena parte de esa información no hubiera sido posible obtenerla a través de otras técnicas.

Se ha comprobado que la corrosión actúa sobre el ligante (cobalto) a través de dos mecanismos, oxidación y disolución. Pequeñas adiciones de cromo en el ligante parecen inhibir el desarrollo de la oxidación del cobalto, reduciendo los mecanismos de corrosión a la disolución solamente.

En comparación con grados sin cromo y de granos más gruesos, las muestras con cromo presentan una penetración más profunda pero que afecta a un volumen menor del ligante en las capas más superficiales. Sin embargo, en ambos casos el mecanismo de disolución parece idéntico, siendo el diámetro de la zona disuelta dependiente sólo del tiempo de ataque.

Índice

Resumen	1
Índice	3
1. Introducción	5
1.1. Metal duro	5
1.1.1. Introducción al metal duro	5
1.1.2. Microestructura y fases del WC-Co.....	6
1.1.3. Parámetros característicos y propiedades físicas del WC-Co	9
1.2. Corrosión del WC-Co	11
1.3. Tomografía	13
1.3.1. FIB-SEM.....	15
1.4. Motivación.....	18
1.5. Objetivos.....	18
2. Método experimental	19
2.1. Grados estudiados.....	19
2.2. Solución acuosa	19
2.3. Técnica y equipo de tomografía	20
2.3.1. Equipo	20
2.3.2. Preparación dentro del FIB-SEM.....	20
2.3.3. Condiciones de trabajo	22
2.3.4. Distancia entre capturas.....	22
2.4. Software	23
2.4.1. Preparación.....	23
2.4.2. Filtros	25
2.4.3. Reconstrucción: superficie	27
2.4.4. Reconstrucción: eskeletonización.....	29
2.4.5. Herramientas de análisis	31
3. Resultados	32
3.1. Datos de las muestras.....	32
3.2. Visualización del modelo tridimensional.....	33
3.2.1. Reconstrucción de las fases	33
3.2.2. Eskeletonización	37

3.3.	Comprobación del modelo.....	40
3.3.1.	<i>Fracción de volumen</i>	40
3.3.2.	<i>Diámetro de los carburos</i>	40
3.4.	Resultados cuantitativos	42
3.4.1.	<i>Pérdida de material en función a la distancia a la superficie</i>	42
3.4.2.	<i>Áreas de contacto entre fases</i>	43
3.4.3.	<i>Esqueletonización</i>	44
4.	Discusión	46
4.1.	Discusión sobre la robustez del modelo (3.3.1).....	46
4.2.	Discusión sobre la zona sin corrosión de UF7 (3.2).....	48
4.3.	Discusión sobre las áreas de contacto entre fases (3.4.2)	50
4.4.	Discusión sobre la esqueletonización (3.4.3).....	52
4.5.	Discusión sobre las diferentes fases observadas y sobre el ataque del ligante en función de la distancia a la superficie (3.2 y 3.4.1)	56
5.	Conclusiones y trabajo futuro	59
6.	Coste del proyecto	60
7.	Impacto ambiental	62
	Agradecimientos	63
	Bibliografía	64

1. Introducción

1.1. Metal duro

1.1.1. Introducción al metal duro

El metal duro también conocido como widia o carburo cementado es un material compuesto formado por dos fases: una dispersión partículas de carburos embebidos en una matriz metálica [1]-[7].

Los compuestos utilizados son carburos refractarios de metales de transición de los grupos IVA – VIA, que comparten una serie de características: temperaturas de fusión muy altas, estabilidad térmica y química y, sobretodo, una excelente combinación de propiedades físicas de cerámicos (alta dureza y resistencia) y propiedades eléctricas de metales (alta conductividad eléctrica y térmica). Ejemplos de ellos son el WC, TiC, TaC, VC y NbC.[1][2][5][8][12]

Como matriz o ligante se utiliza un metal, que le confiere tenacidad al material compuesto. El más común es el cobalto, debido a que crea uniones fuertes con los carburos, pero la matriz puede verse aleada o substituida parcial o totalmente por Fe, Ni, Cr o Mo [5][8][12].

El desarrollo del metal duro comenzó en la década de 1920 en Alemania, con la intención de obtener un material que combinase alta dureza y resistencia al desgaste con tenacidad para aplicaciones de conformado y trefilado. El primer metal duro se consiguió utilizando partículas de carburo de tungsteno y una matriz de cobalto (WC-Co). Se consigue una gran cohesión entre ambas fases, y sigue siendo el metal duro más utilizado actualmente [5]. **El presente proyecto se centrará en el estudio del WC-Co.**

El proceso de conformación habitual es el sinterizado en vacío [1][13]. También puede usarse atmósfera protectora [10][14] y el prensado isostático en caliente (*HIPS*) [9][10][15][16], al menos durante una parte del ciclo de sinterizado. Existe una amplia diferencia entre el punto de fusión de los metales de la matriz y los carburos del agregado, por lo que se produce una fusión total del primero que fluye entre los carburos todavía sólidos. La porosidad de la pieza acabada es muy reducida, con valores próximos al 0,2% en volumen [1][13].

Sus aplicaciones principales aprovechan la excelente combinación de dureza y resistencia al desgaste con tenacidad y conductividad térmica. Destacan el corte de metales, las industrias de extracción de petróleo y recursos mineros, y su uso en matrices y punzones en procesos de extrusión, trefilado y estampación profunda de metales. En aplicaciones como la minera y petrolera, las condiciones de servicio implican el contacto directo con soluciones acuosas, viéndose afectado por corrosión. La degradación del material conlleva la pérdida de propiedades mecánicas y problemas de integridad estructural de los componentes, siendo un factor limitador de la vida en servicio de las piezas. [3][5][7][15][17]

1.1.2. Microestructura y fases del WC-Co

Como en la mayoría de materiales, la microestructura viene determinada por el proceso de conformación. En este caso se trata de una sinterización a temperatura suficiente para que el ligante metálico funda, alrededor de 1300-1550°C [9][14]. Si bien la temperatura de fusión del cobalto puro es 1490°C [18], el sistema WC-Co forma un eutéctico a 1280 °C [5].

Este sistema cumple tres criterios que ciertos estudios [13] consideran necesarios para conseguir una buena densificación durante la sinterización:

- i. Temperatura de fusión baja.
- ii. Solubilidad del sólido en el líquido.
- iii. Buena mojabilidad del líquido con las partículas sólidas.

Respecto al tercer criterio, el Co moja perfectamente el WC con un ángulo de 0° [10], siendo la unión entre WC y Co la de mayor resistencia entre los metales duros [19]. Para condiciones en que la fracción de volumen de la matriz es relativamente pequeña, la energía de la intercara WC/Co es incluso menor que la de la intercara WC/WC [20].

En las primeras etapas de sinterización, antes de la fusión del cobalto, éste presenta una fuerte capilaridad y reordena las partículas de WC en una forma más compacta, por lo que la mayor parte de la reducción de volumen se produce previamente a la fusión [1][13].

Aunque realmente se trata de un sistema ternario W-C-Co, el hecho de que la relación entre W y C sea, en principio, estequiométrica permite estudiar la microestructura a partir del sistema binario WC-Co. Sin embargo, cumplir este requisito es complicado por la tendencia del carbono a difundir fuera del material, por lo que en ocasiones debe añadirse externamente [9] o usar atmósfera protectora [14].

Por otro lado, el sistema WC-Co no es un sistema binario sencillo (ver Figura 1.1). Pequeñas variaciones en las cantidades de W y C llevan a la formación de otros carburos basados en el tungsteno, como W_2C y la fase η frágil, que empobrecen las propiedades del material. Esta última es estable a temperaturas de sinterizado incluso con relaciones de W y C estequiométricas y puede permanecer en forma metaestable al enfriar [1][5][10][11].

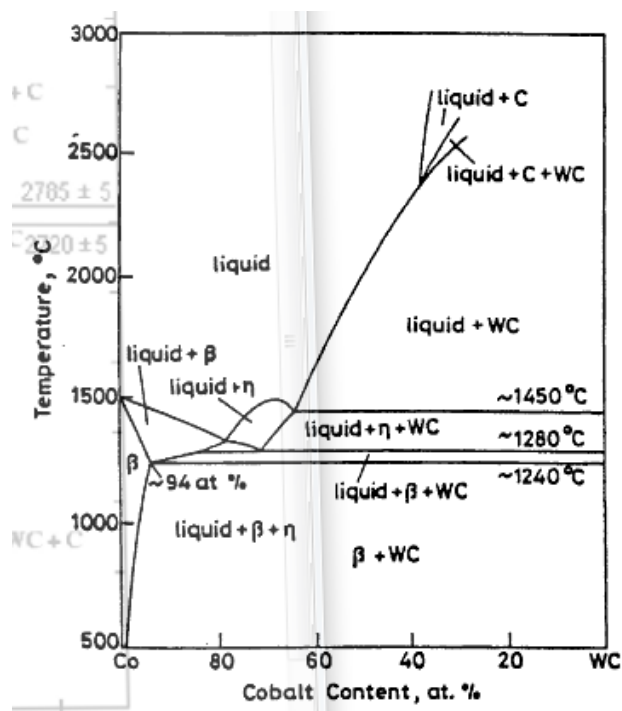


Figura 1.1. Diagrama de fases del sistema WC-Co. Tomado de la referencia [5].

Carburo de tungsteno

En los grados tratados en este proyecto, la fase de refuerzo está formada por WC. Su estructura cristalina es hexagonal compacta (HCP) con los átomos metálicos localizados en los planos hexagonales y los átomos de C en los intersticios [21] como se ilustra en la Figura 1.2 (a).

La forma de los granos es anisotrópica, predominando los prismas triangulares con bordes truncados debido a la interacción con otros cristales vecinos durante el crecimiento. En estos prismas, la forma puede describirse a partir del plano prismático $(10\bar{1}0)$, el plano hexagonal $(01\bar{1}0)$ y del plano basal (0001) [10][11][22][23], se ilustra en la Figura 1.2 (b). Se obtiene en fases tempranas del sinterizado, a través de procesos de disolución/re-precipitación.

Los granos de WC forman un esqueleto continuo en todo el volumen de material. Ciertos estudios [9][22] apuntan a que en las fronteras de grano entre los granos de WC se encuentra una segregación de Co en forma de capas muy finas (incluso mono-capas). Esto es consecuencia de la nula disolución de Co en WC [5] y de que el cobalto moja perfectamente al carburo de tungsteno.

Para restringir el crecimiento de los granos de WC en las últimas fases del sinterizado, pueden añadirse Cr_3C_2 o VC en pequeñas cantidades para evitar la generación de una fase γ [9].

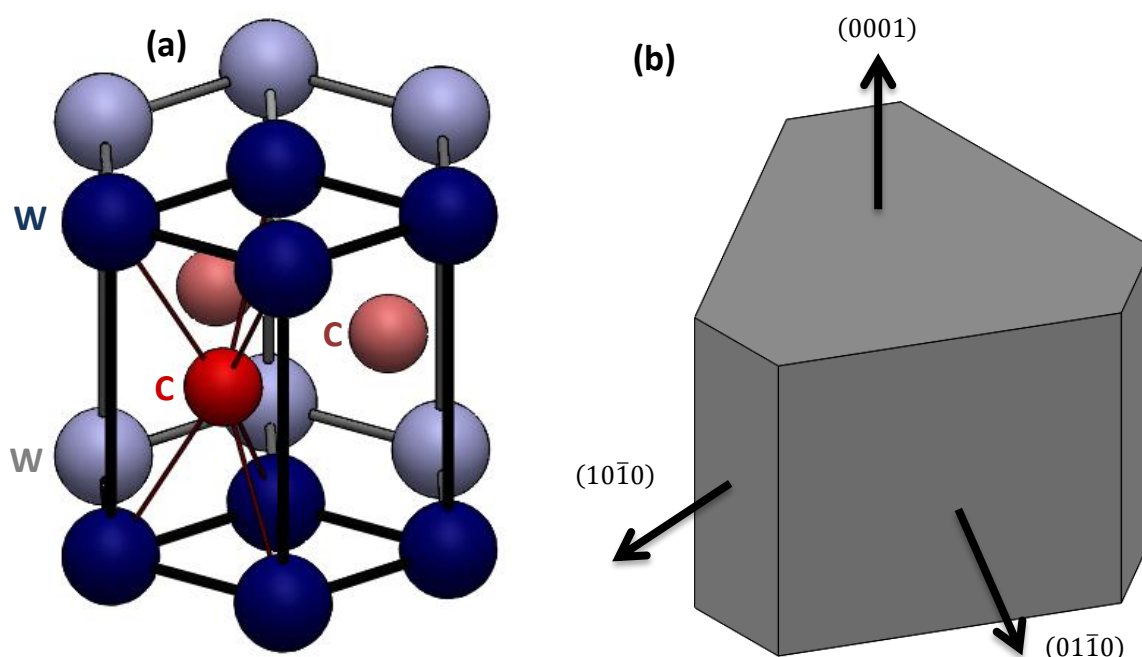


Figura 1.2. (a) Microestructura del cristal de WC donde se resalta en colores intensos una celda unidad de HCP. (b) Forma característica de los granos de WC, prisma triangular con los bordes truncados. Se identifican los planos. Basados en (a) [21] y (b) [10][11][22][23].

Cobalto

La matriz de los grados estudiados es una aleación de Co-W-C. La aleación se produce durante la sinterización, cuando átomos de W y C difunden en los granos de cobalto y se forma una solución sólida. Al enfriarse, la solubilidad de W y C en Co disminuye, y precipitan en forma de WC sobre las partículas ya existentes, haciendo crecer los granos de los carburos. Sin embargo, en algún

momento del enfriamiento se deja de producir este fenómeno, y la concentración final de W y C se encuentra por encima del equilibrio a temperatura ambiente. Además, la concentración final no es homogénea, sino que aumenta en zonas cercanas a las intercaras con los granos de WC. [9][11]

El hecho de que se forme una solución sólida tiene dos efectos. Por un lado, las partículas metálicas disueltas (W) aumentan la dureza y propiedades físicas del cobalto.

El otro efecto tiene que ver con la estructura cristalina. A temperatura ambiente, la forma alotrópica estable es la ϵ , de estructura hexagonal compacta (HCP). A temperaturas más altas, es estable α , de estructura cúbica centrada en las caras (FCC) (ver **Figura 1.3**). La temperatura de la transformación alotrópica depende fuertemente de la pureza y de la velocidad de enfriamiento, y se sitúa entre 400°C y 450°C. La energía libre de la transformación es baja, por lo que el cambio se produce con lentitud y dificultad, y tamaños de granos pequeños favorecen la estabilización de α . Además, tanto W como C estabilizan la fase cúbica. Como resultado, existe cierta tendencia a que se conserve la forma α a temperatura ambiente y generalmente sólo puede transformarse en hexagonal mediante deformación mecánica en frío (por tensiones residuales o externas). [10][21]

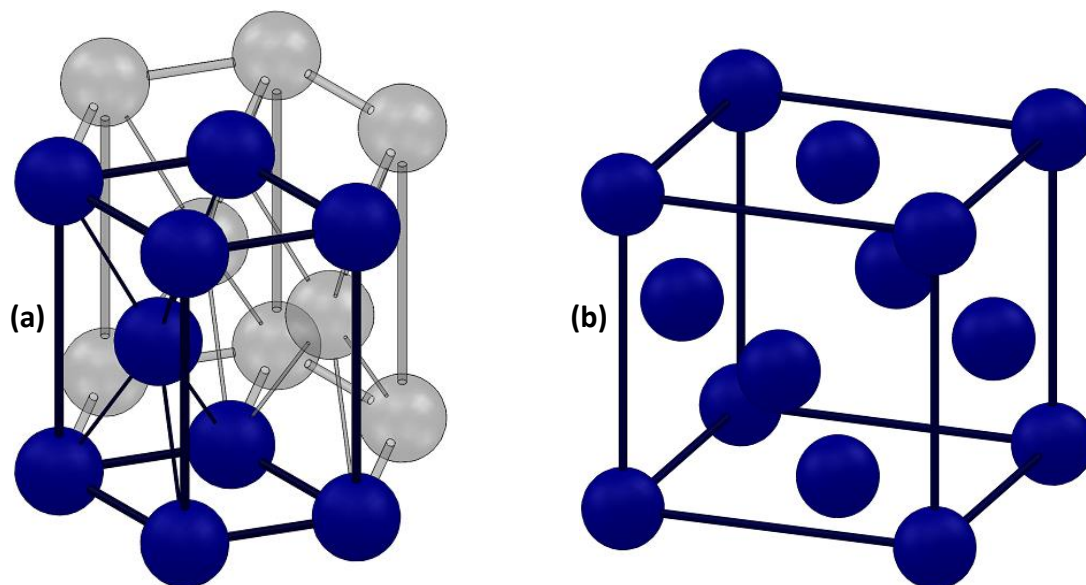


Figura 1.3. Formas alotrópicas del cobalto. (a) Se destaca una de tres celdas unitarias de la fase ϵ (HCP). (b) Celda unidad de la fase α (FCC).

El tamaño de grano del Co es mucho mayor que el de WC, hasta 50 veces, como se ilustra en la **Figura 1.4**. Esto indica un alto grado de interconexión en la fase β , al igual que la fase α es continuo en todo el volumen del material. Estos granos pueden transformarse en HCP o quedar retenidos a temperatura ambiente. [9][10][24]

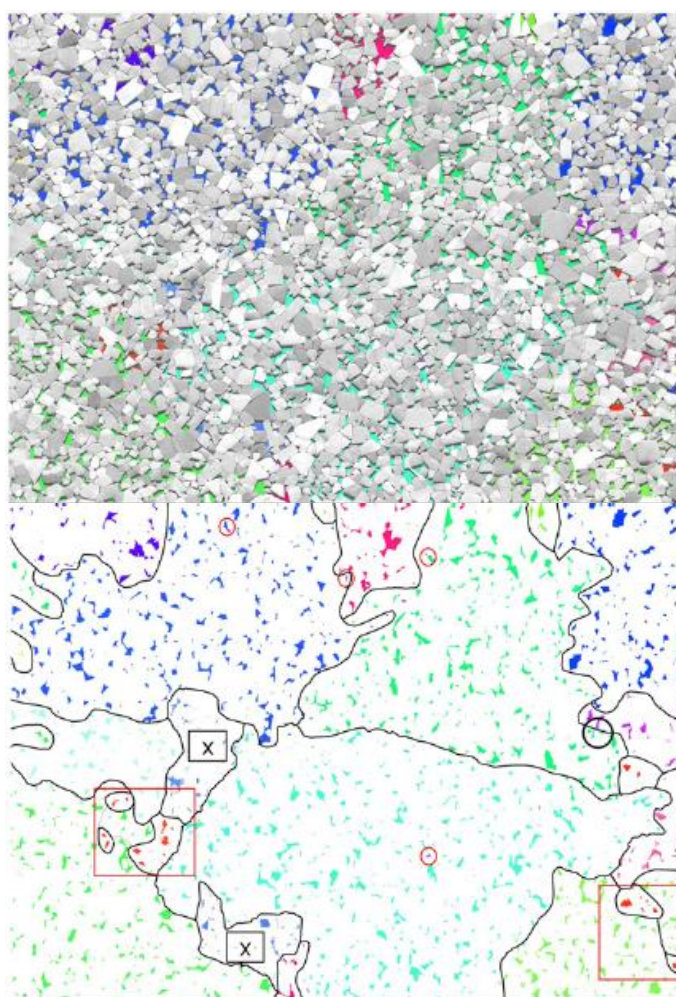


Figura 1.4. Comparación de tamaño entre granos de WC y Co.

(a) Micrografía de metal duro. En gris, los granos de WC distintos se representan en diferentes tonos. Colores iguales indican zonas de cobalto con la misma orientación cristalográfica.

(b) Misma imagen que (a), se resalta la separación entre distintos granos de Co.

Tomado de referencia [24].

1.1.3. Parámetros característicos y propiedades físicas del WC-Co

Además de la composición química de las fases, se utilizan cuatro parámetros para caracterizar cuantitativamente la microestructura del metal duro y que tienen influencia en sus propiedades físicas [11][22][25].

Fracción volumétrica de fases (v)

El contenido de cobalto es la principal variable para producir carburos de diferentes calidades y con diferentes propiedades. Comercialmente, los distintos grados de metal duro se distinguen por su composición química, el tamaño medio de carburos y la fracción de ligante en peso. Esta última oscila entre el 3% y el 30%, y se usa que puede calcularse de una forma más sencilla. Sin embargo, es más útil conocer la fracción volumétrica, que diferirá de la anterior debido a la tendencia del cobalto a disolver W y C. [1][3][7]

Tamaño medio de carburos ($\overline{d_{WC}}$)

Es uno de los parámetros más importantes, se mide como el diámetro equivalente de las partículas de WC y los grados comerciales oscilan entre 0,2 μm y 20 μm [3][7].

Depende fuertemente de las condiciones de sinterización, la presencia de inhibidores del crecimiento de grano y de la distribución de tamaño del polvo de WC (mayor disparidad de tamaños induce un crecimiento exagerado del tamaño medio final).

Otros factores que afectan al crecimiento de grano son el contenido inicial de carbono (un ligero incremento de éste provoca una velocidad de crecimiento de grano mayor) y la fracción de cobalto, ya que el ligante es la solución por la cual partículas pequeñas difundirán hacia las más grandes. [4][6][11]

Contigüidad entre carburos (c)

La contigüidad entre carburos sirve para conocer el grado de contacto entre carburos y se define como el ratio de superficie de frontera de grano WC/WC respecto a la superficie total. Un valor de $c = 0$ indicaría aislamiento perfecto entre carburos y para $c = 1$ habría contacto total. La importancia de este parámetro reside en sus efectos sobre las propiedades mecánicas y en que da pistas sobre el proceso de sinterización que ha seguido [11]. Su valor depende exclusivamente de la fracción volumétrica del ligante [10][20].

Como se ha comentado en la sección 1.1.2, ciertos estudios [9][22] parecen indicar la presencia de una mono-capa de cobalto en las intercaras WC/WC, aunque esto no se tiene en cuenta para medir la contigüidad.

Camino libre medio del ligante (λ)

Es la medida del grosor medio del aglutinante, se define como la media aritmética de la distancia entre intercaras carburo/matriz. Es el parámetro más importante para la caracterización de la geometría del ligante [10] y en la resistencia al desgaste por abrasión, habiendo relación directa entre ambos [19].

Propiedades del WC-Co

Al ser un material compuesto, combina la alta dureza de los carburos con una buena tenacidad otorgada por el ligante metálico, lo que le confiere un importante interés industrial. Además, a esto se añade una relativamente alta conductividad térmica y eléctrica debido a la naturaleza de los carburos (ver sección 1.1.1) lo que lo hace muy atractivo en aplicaciones de corte.

La dureza proviene de los carburos, por lo que tiene una relación inversa con el contenido de Co [8], con el tamaño de grano de los carburos [4][27], y con el camino libre medio del aglutinante [22][26]. Parece ser independiente de la distribución de tamaños de WC [26].

Su tenacidad y resistencia a la fractura se reducen al aumentar la dureza, como en tantos otros materiales. Sin embargo, para granos nanométricos se produce una estabilización de la tenacidad mientras aumenta la dureza [27][28]. Un mayor contenido de ligante hace mejorar este aspecto del metal duro [8][28], hasta llegar a valores del de $20 \pm 5\%$ en masa en función del tamaño de grano y al camino libre medio del aglutinante [1][22][28].

La resistencia al desgaste del metal duro depende directamente de las dos propiedades anteriores (dureza y tenacidad) [28]. El desgaste decrece al disminuir el contenido de Co y el tamaño de las partículas de WC, siendo el desgaste específico del orden de $10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ [26].

Finalmente, es importante conocer la influencia de la temperatura en la resistencia del material, ya que varias aplicaciones implican trabajar a alta temperatura. Su comportamiento es bueno hasta los 600°C , cuando decae rápidamente [1].

1.2. Corrosión del WC-Co

El estudio de la corrosión del metal duro, aunque complicado, ha sido ampliamente abordado en las últimas décadas. Las principales dificultades se deben a que la disolución de W y C modifica sensiblemente su comportamiento frente a agentes corrosivos. Al ser un parámetro difícil de controlar, un mismo grado de metal duro puede tener concentraciones dispares [19][29]. Los diferentes estudios realizados no siempre lo tienen en cuenta, por lo que sus resultados pueden no ser comparables.

Por otro lado, el comportamiento frente a la corrosión del metal duro no puede extrapolarse a partir de los comportamientos del WC y del Co puro por separado [30][32].

Los métodos utilizados hasta ahora han sido típicamente pruebas de inmersión, tests electroquímicos [30] y diversos tipos de espectroscopía para análisis superficial: XPS (Espectroscopia de Fotoelectrones emitidos por rayos X), Raman y AES (Espectroscopía mediante Electrones de Auger) [29].

Mediante estas técnicas se ha observado un emparejamiento galvánico entre WC y Co. El comportamiento anódico corresponde al Co, quedando el WC prácticamente inalterado ya que su potencial de reducción es mayor. En comparación con los componentes por separado, se acelera la disolución de Co y se dificulta la de WC. Sin embargo, la disolución del ligante provoca que el carburo de tungsteno pierda su forma compacta y en la superficie queda una capa sin Co. Esta capa carece prácticamente de resistencia mecánica y al desgaste. [11][29]-[31][33]

En cuanto a su comportamiento frente a diferentes soluciones a temperatura ambiente, el metal duro presenta buena resistencia a soluciones acuosas neutras y básicas, pero fuertes soluciones ácidas causan importante corrosión y degradación [33]. En cuanto a aplicaciones industriales se refiere, la presencia de fuertes ácidos es menos común y las condiciones en servicio más habituales implican contacto con soluciones neutras con importante carga de sales, como por ejemplo en la industria minera.

La disolución del cobalto es selectiva (prácticamente no afecta al carburo) y uniforme (en tanto que no presenta pasivación). Sí experimenta un fenómeno de pseudo-pasivación, que unos autores explican por el creciente camino de difusión que debe recorrer el Co (más lento debido al esqueleto de WC [33]) y otros autores atribuyen a la creación de una capa de pseudo-pasivado [30]. En ambos casos, se habla de pseudo-pasivación porque la densidad de corriente se mantiene relativamente independiente del voltaje aplicado pero siempre con valores muy altos [34].

Finalmente, existe una importante dependencia de la resistencia a la corrosión del WC-Co con la composición química del ligante y los parámetros microestructurales. En el primer caso, la presencia de átomos de W y C en forma de disolución sólida en el cobalto mejora su comportamiento a la corrosión, sobretodo el tungsteno [12][29][31][33].

En cuanto a su relación con los parámetros microestructurales:

- A menor tamaño de grano, mayor resistencia a la corrosión en ambientes básicos. Eso es debido a que existe una relación inversa entre tamaño de granos y cantidad de W y C disuelto en la matriz de Co [11].
- En ambientes ácidos, el tamaño de grano del WC, la fracción de ligante y el camino libre medio no han mostrado tener influencia en la tasa de corrosión [12].
- La estructura FCC del Co tiene mejor resistencia a la corrosión que la HCP [11][30]. En metales duros con mayor proporción de FCC se observa mejor comportamiento frente a ambientes alcalinos. Otra vez, existe una relación inversa entre tamaño de granos y cantidad de W y C disuelto en la matriz de Co, que estabilizan la fase. Una posible explicación de éste fenómeno es que el FCC estabilizado con tungsteno tiene una menor energía libre que el HCP a temperatura ambiente [11][30].

La mejora del comportamiento frente a la corrosión del Co debido a la adición de W y C es perceptible, por lo que tiene significancia para aplicaciones de larga vida. Sin embargo, la variación de W y C tiene efectos sobre las propiedades mecánicas, por lo que se está investigando estabilizar la fase FCC mediante el uso de otros aditivos [30].

Para paliar los efectos de la corrosión, las prácticas habituales consisten en [31]:

- Exponer un mínimo de ligante, es decir, reducir la fracción de ligante y el tamaño de grano de WC [31].
- Substituir o modificar el ligante, añadiendo níquel, cromo, etc.

Como se ha visto en el apartado 1.1.2, la presencia de W y C estabiliza la forma alotrópica α -FCC y su concentración es variable, siendo mayor cerca de los granos de los carburos. Presumiblemente, la resistencia a la corrosión de la matriz no será homogénea, sino que probablemente sea mayor cerca de los granos de WC. Virtanen *et al.* [12] observaron esta distribución de fases, ilustrada en la Figura 1.5.

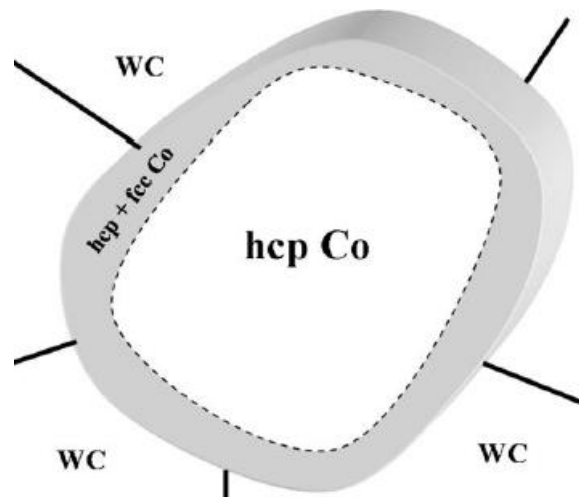


Figura 1.5. Distribución de fases de Co. En gris se marca la zona donde se puede encontrar la fase metaestable α (FCC), cerca de los granos de WC (exterior). Tomada de la fuente [12].

1.3. Tomografía

Los métodos tradicionales para la caracterización de la microestructura de los materiales han sido la microscopía óptica y electrónica. Puede obtenerse información a partir de secciones bidimensionales, si se procesa con las herramientas adecuadas. A este efecto, el campo de la estereología facilita una serie de poderosas herramientas matemáticas que permiten la derivación de información tridimensional (correspondiente a la estructura real de los materiales) a partir de las observaciones bidimensionales. [35]

Sin embargo, estas técnicas están asociadas a diversas limitaciones, entre ellas que requieren una serie de conocimientos previos para ser aplicados y, en muchos casos, también simplificaciones que pueden no cumplirse estrictamente. Las consecuencias principales son que las imágenes tomadas pueden no ser representativas del volumen del material, debido a la generación de superficie libre en la sección, y sus dificultades para obtener la morfología y topografía real de los granos [35].

En la última década, el desarrollo de técnicas de seccionamiento automático ha hecho posible los estudios en tres y cuatro dimensiones (añadiendo la temporal). Paralelamente, el desarrollo de computadores cada vez más potentes permite procesar la información obtenida y abordar problemas complejos en 3D, como simulaciones [35]. Estas investigaciones en 3D suponen un reto mayor y consumen más tiempo respecto a las más tradicionales en 2D, pero pueden aportar información única.

Al procesamiento de imágenes por secciones para la reconstrucción del objeto tridimensional se le llama **tomografía**. Es ampliamente utilizado en diversos campos científicos, entre los que destaca la ciencia de materiales.

De todas las técnicas para la tomografía, la más antigua es la de contraste de absorción de rayos X (*absorption contrast tomography*). Esencialmente no-destruktiva, se basa en la obtención de imágenes a diferentes ángulos, como se ilustra en la **Figura 1.6**. Puede combinarse con Difracción de rayos X en 3D (3D-XRD) para caracterizar la estructura cristalográfica. Otros métodos no destructivos incluyen el uso de sincrotrones como fuente de rayos X y neutrones. [35][36]

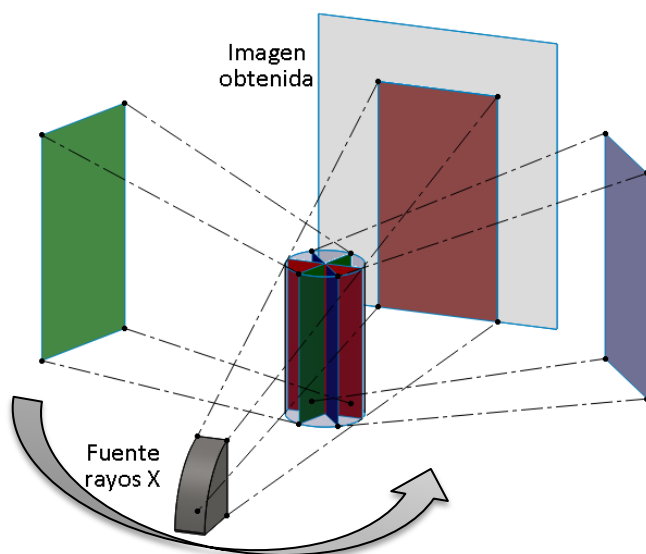


Figura 1.6. Esquema de funcionamiento de la tomografía por absorción de rayos X. Se toman sucesivas imágenes a diferentes ángulos del objeto a estudiar, que luego se unirán para la reconstrucción.

Entre los métodos destructivos se incluyen el APT (*Atom Probe Tomography*), que permite identificar la posición y caracterización química de los átomos en 3D, y el microscopio electrónico de transmisión (TEM), tomándose imágenes de una probeta a diferentes grados de inclinación.

Otra técnica tomográfica es la reconstrucción a partir de una serie de secciones bidimensionales. La estrategia de este método se divide en dos etapas. La primera etapa consiste en crear una superficie plana a partir de eliminación de un volumen conocido de material. La segunda parte consiste en aplicar un método tradicional de caracterización 2D. Las fases se ejecutan secuencialmente hasta recorrer todo el volumen deseado. Al acabar se procesan las imágenes 2D obtenidas, interpolándolas, y se reconstruye un modelo 3D. El proceso se ilustra en la **Figura 1.7**.

Existen varios métodos basados en esta estrategia, que se distinguen por los métodos usados para obtener secciones (pulido mecánico, electroquímico, haz de iones,...) e imágenes (microscopía óptica, electrónica de barrido...). Entre ellos, destaca el método FIB-SEM debido a las dimensiones típicamente reconstruidas que coinciden con el tamaño de muchas de las microestructuras de interés. [35][36]

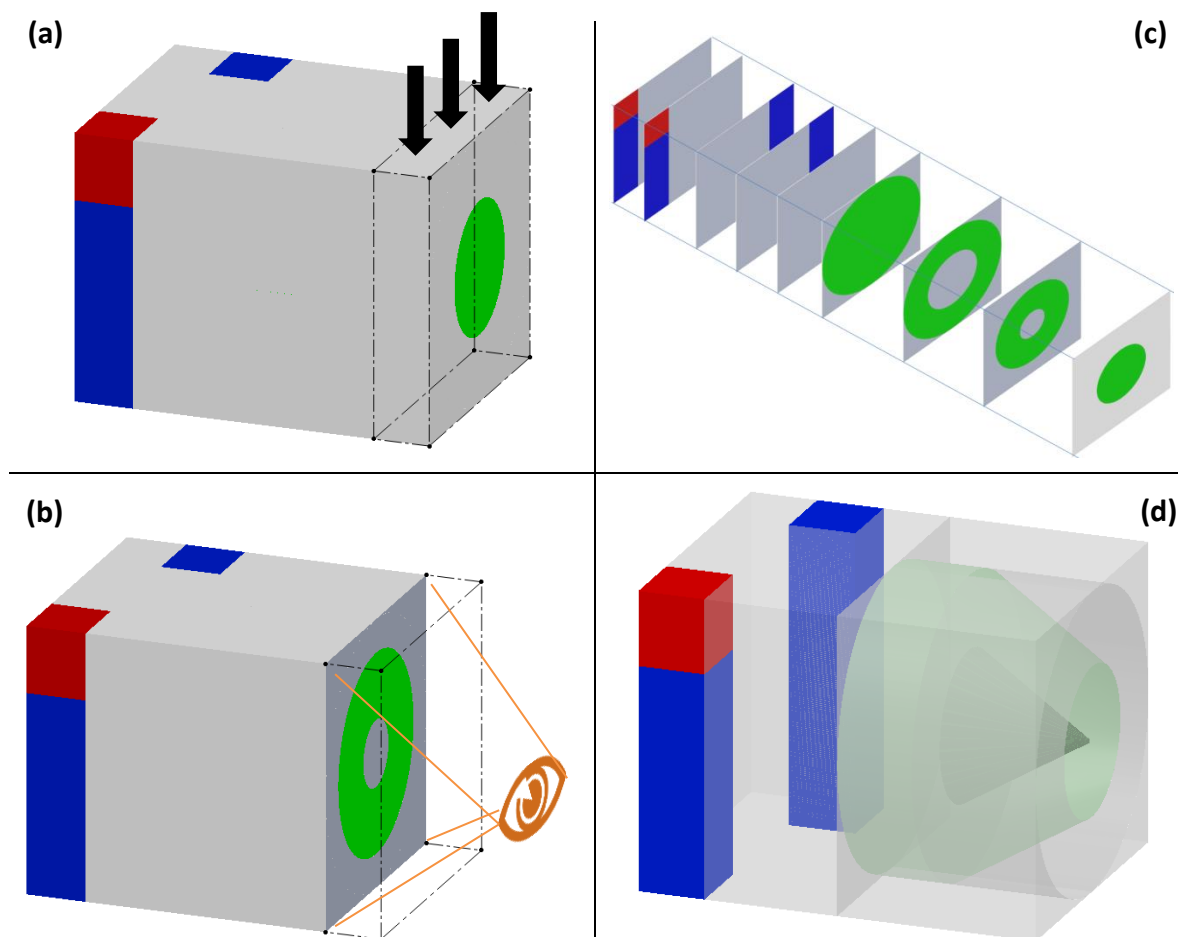


Figura 1.7. Ilustración de la reconstrucción a partir de secciones bidimensionales. El método de obtención consiste en eliminar un volumen conocido del material (a) y obtener una captura de la imagen resultante (b). Este proceso se repite hasta cubrir toda la zona deseada. Superponiendo las secciones obtenidas (c) se consigue un modelo tridimensional (d).

1.3.1. FIB-SEM

La tomografía FIB-SEM combina la eliminación de material mediante haz de iones (FIB) con la captura de imágenes con los detectores de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Haz de iones

El haz de iones focaliza iones energéticos (típicamente Ga^+) en zonas concretas con una precisión de 5-20 nm. Se consiguen eliminar capas del orden de pocos nanómetros, por debajo del límite inferior de 100 nm de técnicas de pulido mecánico. Su principal ventaja es que se trata de un método aplicable a un amplio abanico de materiales [36].

La interacción del haz con la superficie de la muestra provoca un cambio en las densidades de carga electromagnética y la emisión de electrones secundarios (que pueden usarse para obtener imágenes). Los resultados de estas interacciones son aprovechados en las cuatro aplicaciones del FIB [37]:

- Eliminación de material (ver Figura 1.8).
- Deposición de una capa de material externo, como por ejemplo platino (ver Figura 1.8).
- Implantación de iones para dopaje selectivo.
- Obtención de imágenes, a partir de los electrones y rayos X emitidos.

Para la deposición es necesario añadir una capa de gas sobre la superficie deseada y se bombardea con el haz de iones. Estos transmiten la energía cinética al gas, que impacta la superficie y queda adherido mediante fuerzas de Van der Waals. [37]

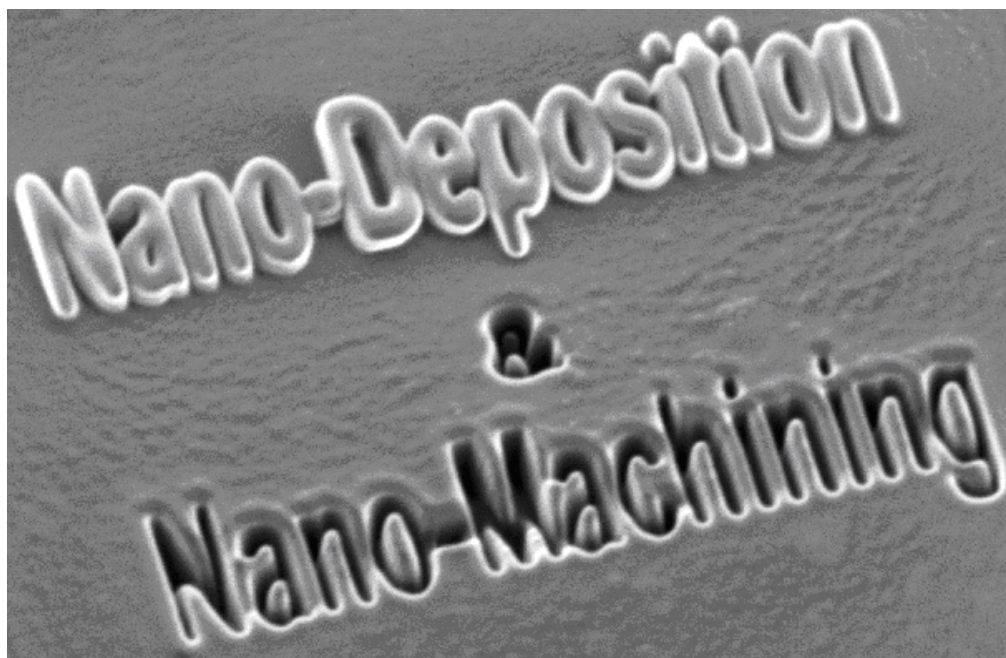


Figura 1.8. Efectos de deposición (nano-deposition) y eliminación de material (nano-machining) con haz de iones. Tomada de fuente [37].

Adquisición de imágenes

Para la adquisición de imágenes usualmente se utiliza el detector de electrones secundarios. Opcionalmente, puede combinarse con un detector de electrones retro-dispersados (BS), diversas técnicas de espectroscopía (por ejemplo EDX) para obtener información sobre la composición química, o con EBSD, para distinguir orientaciones cristalinas.

El mayor problema a la hora de combinar estas técnicas es el tiempo extra que se utiliza en obtener la captura y que el EBSD es más sensible a defectos en la preparación. En el caso del EBSD, el incremento de tiempo es debido a la necesidad de modificar la posición de la muestra para su aplicación, ya que la columna de electrones debe situarse a una inclinación de aproximadamente 20° . El aumento es de entre 5 y 30 veces el tiempo por ciclo. [36][37]

Sistema con dos haces

Los sistemas FIB-SEM modernos combinan dos columnas, una de emisión de electrones y otra de iones (Haz dual). Esto permite que, una vez realizada la eliminación de material necesaria, se pueda obtener imágenes de la muestra del mismo modo que en un SEM clásico, evitando el daño superficial que la adquisición de imágenes por haz de iones produce.

En general, se sitúan los haces de manera que coincidan en un punto de la superficie de la muestra. El haz de iones está colocado de forma perpendicular a la superficie a pulir, y el haz de electrones inclinado entre 45° y 60° respecto al primero (ver Figura 1.9). Por la inclinación del haz de electrones, debe corregirse informáticamente la imagen obtenida por SEM. La configuración haz dual permite realizar simultáneamente la acción del haz de iones (deposición, pulido...) y la captación de imágenes, pudiendo seguir los resultados de la operación en tiempo real. Otro de los beneficios es que, al inyectar cargas opuestas simultáneamente, la superficie se carga menos que en cualquiera de los dos procesos por separado. [37]

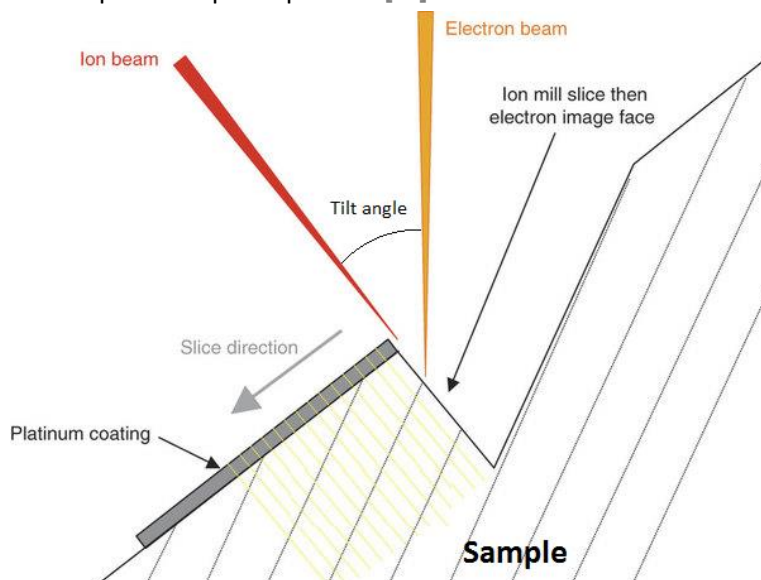


Figura 1.9. Esquema del funcionamiento del sistema Dual Beam. El haz de electrones (electron beam) y el de iones (ion beam) forman un ángulo (tilt angle) usualmente comprendido entre 45° y 60° . Después de cada captura el corte avanza en la dirección indicada (slice direction) hasta recorrer toda la superficie recubierta con platino. Adaptado de fuente [39].

Defectología

La aplicación práctica de la técnica del haz dual implica la obtención secuencial de cientos de imágenes durante el transcurso de varias horas, lo que conlleva generalmente la aparición de defectos. A continuación se detallan los más comunes, que pueden verse en la **Figura 1.10**.

- **Avance irregular.** Aunque se programe el equipo para una velocidad de avance constante (nm/corte), pequeñas variaciones de las condiciones de trabajo la harán variar. Para conocer el avance real deben recurrirse a técnicas auxiliares como la descrita en la sección 2.3.4.
- **Efecto cortina.** Se produce cuando el corte de la sección no es totalmente plano.
- **Efecto cascada.** Es debido a que la profundidad de corte de alguna sección es menor a la de la anterior. Debido a eso, dos partes de la sección a adquirir se encuentran a profundidades distintas.

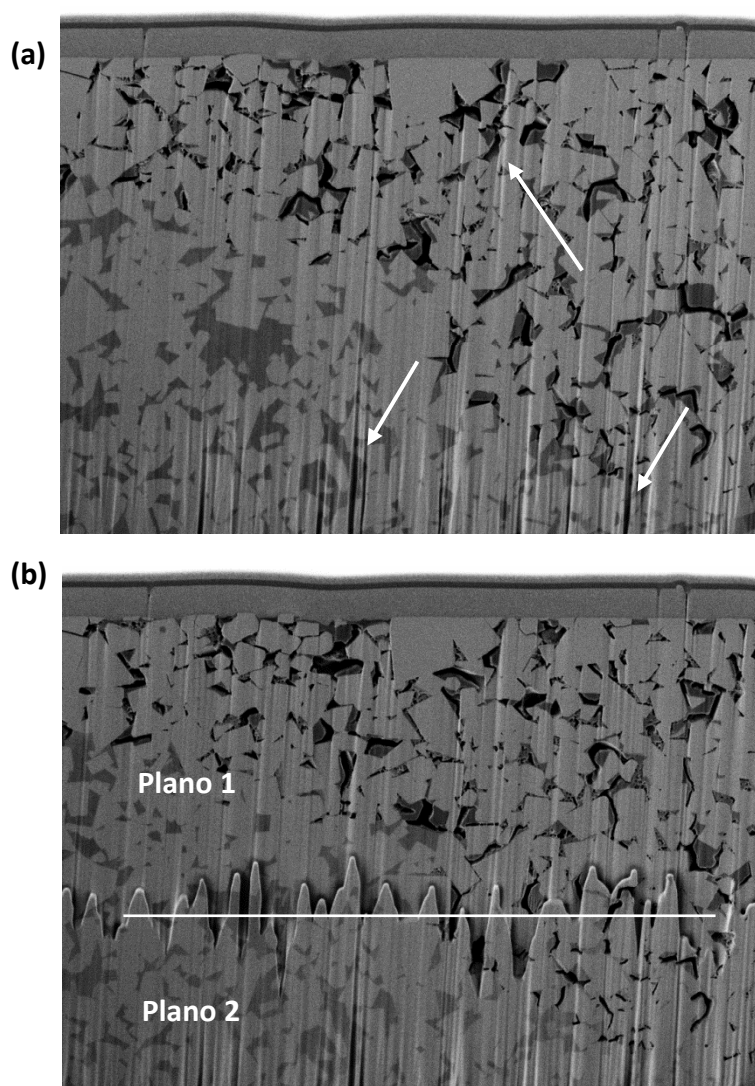


Figura 1.10. Ejemplos de defectos que pueden ocurrir durante la eliminación de material mediante haz de iones: (a) Efecto cortina (sección no plana); (b) efecto cascada (dos planos a profundidades distintas). Imágenes correspondientes a la muestra UF7.

1.4. Motivación

La importancia industrial del metal duro reside en su inusual combinación de propiedades, que lo convierten en la única alternativa económica en más de un caso. En un material usado por su resistencia al desgaste y el fenómeno de la corrosión es uno de los principales problemas a los que se enfrenta debido a que acelera la degradación del material. Las soluciones tradicionales implican una sustitución parcial o total de la matriz de cobalto por otros metales. Sin embargo, la consecuencia principal de esta estrategia es la pérdida de cohesión entre matriz y aglomerado, que es máxima para la combinación WC-Co.

Comprender el fenómeno de corrosión en WC-Co y sus consecuencias estructurales son un paso fundamental para el desarrollo de nuevas estrategias que impidan o mitiguen la pérdida de propiedades. Con este fin, desde hace décadas se han realizado diferentes estudios sobre la corrosión del WC-Co. Recientemente, se han desarrollado una serie de técnicas y equipos que permiten el estudio de la microestructura de los materiales de una forma directa. Sin embargo, es importante entender la morfología de la corrosión del WC-Co debido a sus implicaciones en la integridad estructural y fiabilidad del componente.

Este proyecto pretende enfocar un problema industrial desde un nuevo punto de vista mediante la tomografía. Para ello, se aprovecha la experiencia del Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica con el metal duro y también trabajos anteriores del *Centre de Recerca en nano-Enginyeria* relacionados con la técnica de la tomografía, que sientan las bases de la metodología y caracterizan el material.

1.5. Objetivos

Los objetivos que persigue este proyecto son:

- Obtener un conjunto de secciones bidimensionales de tres muestras de WC-Co atacadas por la corrosión.
- Desarrollar un proceso sistemático para el procesamiento de imágenes 2D para la obtención de un modelo 3D incluyendo el volumen corroído y comprobar su robustez.
- Reconstruir un modelo tridimensional a partir de las secciones bidimensionales.
- Analizar cuantitativamente la microestructura del modelo con el fin de caracterizar el daño ocasionado por la corrosión.

2. Método experimental

2.1. Grados estudiados

El metal duro estudiado tiene como fase α WC y como fase β Co. El grado con tamaño de grano ultra-fino contiene una pequeña adición de cromo, que mejora su resistencia a la corrosión pero no es suficiente para precipitar una tercera fase. La caracterización de cada muestra se encuentra en la **Tabla 2.1**.

Muestra	Designación**	Grado	Contenido de ligante		Contenido de cromo En peso [%]	Tamaño medio de carburos [μm]
			En peso [%]	En volumen [%]*		
1	UF7	Ultra-fino	15	23,72	0,61	0,47 \pm 0,22
2 y 3	M7 y M15	Medio	15	23,72	0,00	1,12 \pm 0,71

* Densidades utilizadas: $\delta_{WC} = 15,68 \text{ g/cm}^3$, $\delta_{Co} = 8,90 \text{ g/cm}^3$.

** La designación se compone de letras según el tamaño de grano y de números en función de los días en que se ha sometido a ataque químico.

Tabla 2.1. Grados de metal duro WC-Co utilizados para el proyecto.

Las muestras provienen de probetas prismáticas usadas para ensayos a flexión. Han sido devastadas y pulidas por una cara y las dos aristas contiguas a ésta han sido redondeadas para evitar una corrosión heterogénea. El procedimiento se describe en la **Tabla 2.2**.

Paso	Etapa		Útil	Tamaño abrasivo
1	Esmerilado	Papel de esmeril MD-Piano 220		60 μm
2	Esmerilado	Papel de esmeril MD-Piano 1200		15 μm
3	Pulido	Suspensión de diamante, lubricante Thinner		6 μm
4	Pulido	Suspensión de diamante, lubricante Thinner		3 μm
5	Pulido	Solución de sílice coloidal, paño fino Buehlermicrocloth PSA.		

Tabla 2.2. Proceso de pulido, para todos los pasos se utiliza una pulidora manual Alpha Buelher.

2.2. Solución acuosa

La solución utilizada pretende simular las condiciones de trabajo reales de aplicaciones mineras. Para ello se usa una disolución neutra rica en sales para simular el ambiente de minería (*Synthetic Mine Water*), basada en la referencia [34]. La composición, en agua destilada, es la siguiente:

- Na_2SO_4 , 1237 mg/l.
- CaCl_2 , 1038 mg/l.
- MgSO_4 , 199 mg/l.
- NaCl , 1380 mg/l.

Las muestras se sumergen y se mantienen con agitación durante 7 días las probetas 1 y 2 y durante 15 días la muestra M15. La solución ha sido renovada cada 24h.

Desde este punto en adelante, las probetas se designarán según su tamaño de grano y los días que han estado sumergidas en solución acuosa. Como se indica en la **Tabla 2.1**, se representará el tamaño con una letra (M = medio, UF = ultra-fino) y número corresponderá al número de días que se ha atacado.

2.3. Técnica y equipo de tomografía

2.3.1. Equipo

La técnica de tomografía utilizada es la FIB-SEM. Para ello se usa un *FIB-SEM Zeiss Neon 40 Cross Beam* que dispone de una columna de haz de iones y otra de electrones. Los detectores usados son los de electrones secundarios, de los que el equipo dispone de dos: *In-Lens* y *SE2*, situados en el cañón de electrones y en un lateral de la cámara, respectivamente. El equipo y la disposición de elementos internos se encuentran en la **Figura 2.1**.

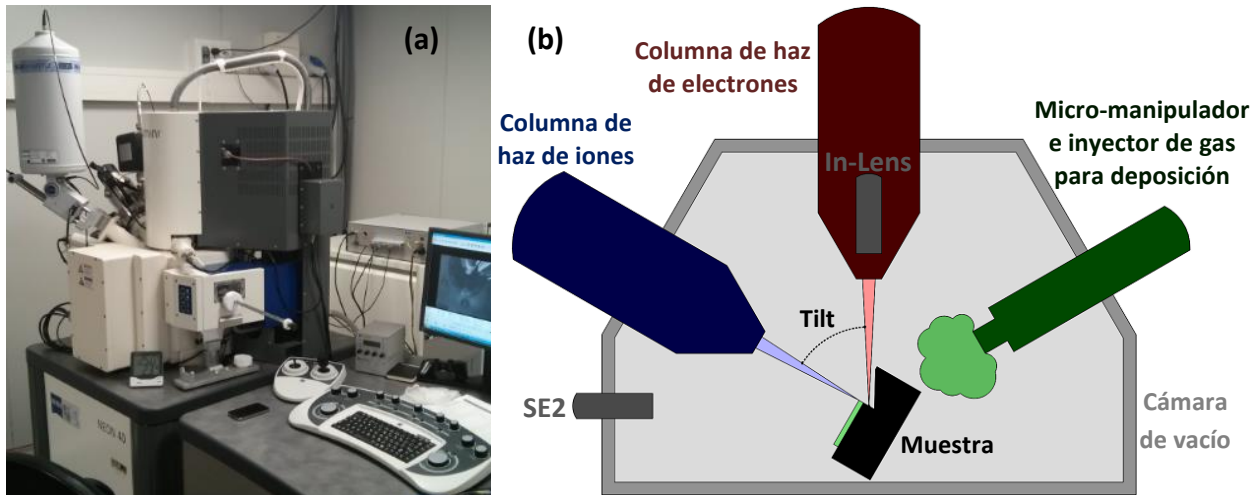


Figura 2.1. (a) Fotografía del FIB-SEM Zeiss Neon 40 Cross Beam utilizado para la tomografía. (b) Esquema de la disposición de los elementos internos del mismo instrumento.

2.3.2. Preparación dentro del FIB-SEM

Una vez la muestra ha sido atacada, debe realizarse una última preparación para poder iniciar la tomografía. El objetivo de esta última preparación es adecuar la muestra a las condiciones de trabajo del FIB-SEM y en su mayor parte se realiza dentro del propio instrumento.

1. Fijación de la muestra sobre un soporte, ya que se someterá a giros y desplazamientos durante la tomografía. Se usa un adhesivo de plata tipo 503 (62% en peso) para evitar la deriva de la muestra, como se ilustra en la **Figura 2.2**.
2. Introducción de la muestra en la cámara del FIB-SEM. Una vez asumidas las condiciones de trabajo, mediante el SEM se selecciona una zona adecuada a los propósitos del estudio (ver **Figura 2.3 (a)**).



Figura 2.2. Muestra M7 fijada con adhesivo sobre el soporte (parte izquierda de la imagen). A su vez, el soporte se fija a un porta-muestras que permite alojar hasta 8 probetas más, como la que se aprecia en la parte superior.

3. Deposición de una capa protectora, usualmente de platino. Sus principales funciones son evitar la erosión y deposición de la muestra durante la eliminación de capas y la reducción del efecto cortina. La superficie cubierta debe tener un tamaño adecuado, para este proyecto han sido aproximadamente de $13 \times 13 \mu\text{m}^2$. Para la deposición, se inyecta un gas precursor en un ángulo de incidencia de 83° y se usa el haz de iones a 30 kV y 200 pA.
4. Excavación de trincheras. Ya que el haz de electrones forma un ángulo con respecto a la superficie de la muestra, para poder acceder a la sección de interés debe abrirse una trinchera frontal (ver **Figura 1.9** y **Figura 2.1**). Se realiza con el haz de iones, juntamente con dos trincheras laterales que sirven para evitar sombras y re-deposiciones de material en la zona de interés.
5. Gravado de marcas superficiales. Sobre la capa de platino se realizan unas marcas para el cálculo de la distancia entre capturas, se explican en el apartado 2.3.4. Al acabar se vuelven a rellenar con platino.

El resultado final de del proceso se muestra en la **Figura 2.3 (b)**. Finalmente, debe tenerse en cuenta que, si se desean grandes magnificaciones, el instrumento es muy sensible a variaciones de las condiciones de trabajo (temperatura de la sala, vibraciones, etc.). En ese sentido, se han tomado una serie de medidas preventivas, como por ejemplo:

- Inserción de la muestra en cámara 48h antes de la realización de la tomografía para evitar transferencia de calor entre sistema y muestra y, por tanto, deriva térmica.
- Trabajo autónomo del instrumento. Durante la tomografía se utiliza una macro para el centrado y enfoque automático de las imágenes, pudiendo permanecer la sala sin presencia de ningún operador y evitando así variaciones de temperatura.

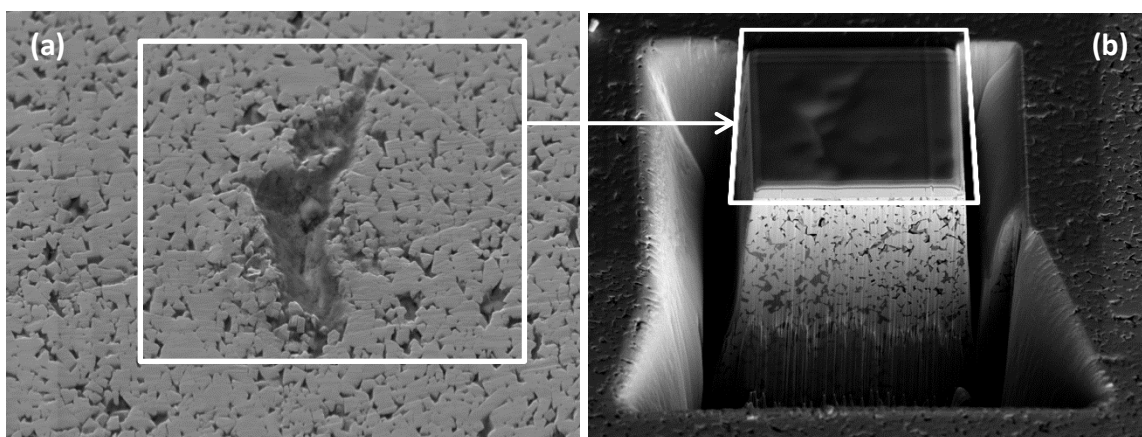


Figura 2.3. (a) Zona a tomografiar para la muestra UF7, micrografía tomada previamente a la preparación. (b) Misma zona, una vez depositada la capa de platino, generadas las trincheras y gravadas las marcas para el cálculo de las distancias entre capturas.

2.3.3. Condiciones de trabajo

Las condiciones de trabajo en el FIB-SEM para las diferentes muestras se resumen en la **Tabla 2.3**.

	Probeta 1 (UF7)	Probeta 2 (M7)	Probeta 3 (M15)
Detector de electrones	SE2	SE2	SE2
Magnificación	22490x	19550x	19480x
Working Distance	4,8 mm	4,8 mm	4,9 mm
Voltaje SEM	2,00 kV	5,00 kV	5kV
Apertura	30 μm	30 μm	120 μm
Brillo	37,0 %	45,6%	47,0%
Contraste	43,3 %	42,1%	27,6%
Voltaje / Intensidad FIB	30 kV / 10 pA	30 kV / 3 nA	60kV / 500 pA
Inclinación (Tilt)	54°	54°	54°
Resolución de imágenes	1024x768	1024x768	1024x768

Tabla 2.3. Tabla resumen con las condiciones de trabajo del FIB-SEM utilizadas para cada probeta.

2.3.4. Distancia entre capturas

El FIB-SEM permite fijar una velocidad de avance en nm/captura, es decir, la distancia entre dos capturas. Sin embargo, para valores de avance muy pequeños (por debajo de 50 nm) no se puede garantizar un valor constante, por lo que debe fijarse un método para su cálculo.

Para ello, se deposita una capa de platino sobre la zona a tomografiar utilizando las herramientas del FIB y sobre ella se marcan 3 surcos de la forma en que se ilustra en la **Figura 2.4**. Estas entallas, además, servirán de referencia para el algoritmo encargado de centrar las capturas.

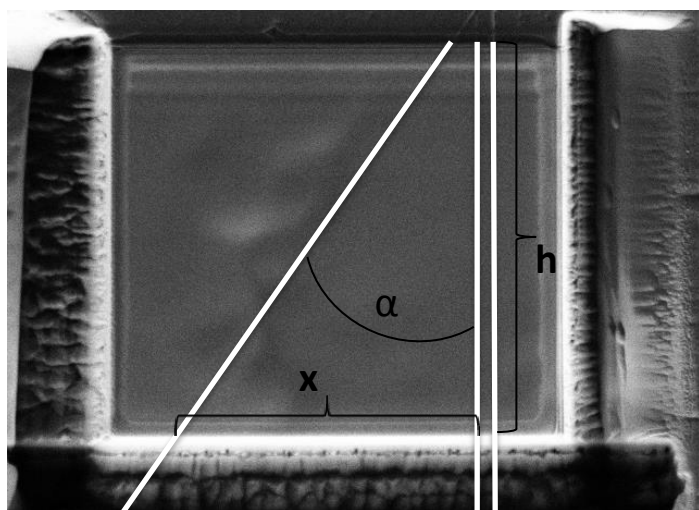


Figura 2.4. Imagen de la muestra UF7. Destacadas en blanco, marcas sobre la deposición de platino. La disposición es la siguiente: 2 surcos paralelos, otro inclinado respecto a ellos, en forma de triángulo sin base. En negro se marcan los parámetros de la **Ecuación 1**.

Los surcos A y B junto con la sección a capturar forman un triángulo rectángulo. Primero, se mide el ángulo formado por A y B (α , en grados). Para cada captura, se mide la distancia entre los puntos en que la sección intersecta A y B (x , en μm). Conociendo α y midiendo x para cada sección, puede conocerse la altura del triángulo h a partir de trigonometría básica (**Ecuación 1**), con lo que la diferencia entre dos alturas h de secciones diferentes es la distancia que las separa.

$$h = \frac{x}{\tan \alpha} \quad \text{Ecuación 1}$$

2.4. Software

Para la reconstrucción tridimensional se utiliza el software Avizo versiones 7 y 8, distribuido por *FEI Visualization Sciences Group*. El principio de trabajo de Avizo es modular, requiriendo un objeto de datos (*data object*) como entrada que, una vez procesado por el modulo en cuestión, devuelve como otro objeto de datos con los resultados de la computación realizada.

Para este proyecto se ha desarrollado una secuencia para el tratamiento sistemático de conjuntos de imágenes, llamadas stacks, y su procesamiento para la reconstrucción tridimensional. Se han utilizado las herramientas que provee el software Avizo.

La primera etapa de la secuencia es la **preparación** del stack de imágenes. Seguidamente, se aplican **filtros** informáticos para eliminación de ruido y homogenización de sombras. Sobre las imágenes filtradas se crea la **superficie** a partir de la cual puede extraerse gran parte de la información que persigue este proyecto. Sobre esa misma superficie, también puede crearse un modelo simplificado (**esqueleto**) para resaltar aspectos clave de la estructura. Esta secuencia es una adaptación del proceso utilizado en la referencia [38] y se ilustra en la **Figura 2.5**.

A continuación se detalla la secuencia utilizada. Los nombres de los módulos utilizados corresponden a la nomenclatura de la versión 8.

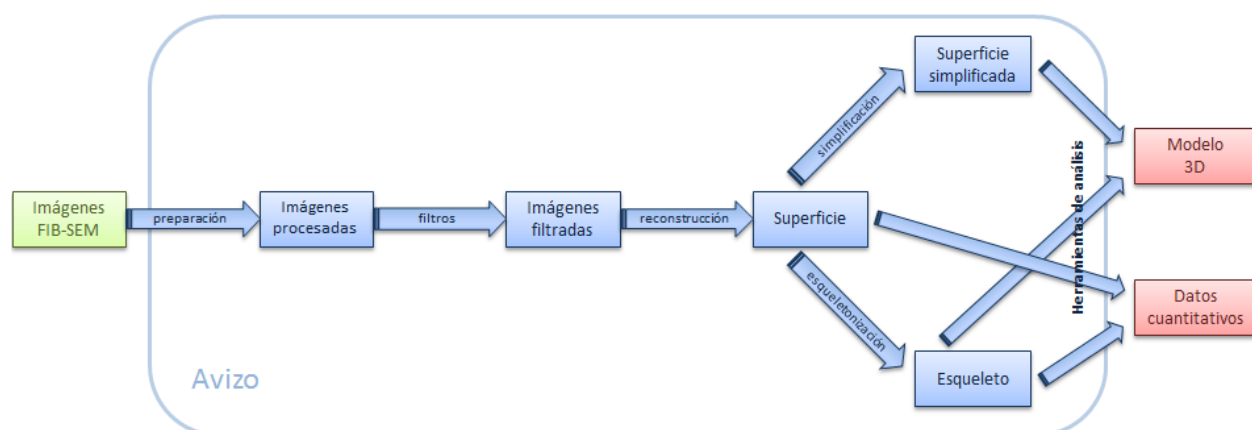


Figura 2.5. Diagrama de flujo del algoritmo desarrollado. Los bloques representan los datos obtenidos y las flechas el proceso seguido para la transformación de uno a otro. El marco azul grande engloba todo lo que puede realizarse utilizando Avizo: a partir de micro-fotografías sin procesar se obtiene un modelo tridimensional y datos numéricos sobre éste. Los procesos se detallan en las secciones 2.4.1 a 2.4.4.

2.4.1. Preparación

El objetivo de la primera etapa del proceso es preparar las imágenes para aplicar los filtros informáticos. Su función principal es la alineación y homogenización del stack de imágenes (ver resumen en **Figura 2.7**).

1. Antes de introducir el stack de capturas en Avizo, se descartan las capturas inservibles (micrografías descentradas, quemadas, oscuras, etc.) y se calcula la distancia real entre capturas, según la sección 2.3.4, para series de 25 imágenes.

- Introducción de las imágenes en Avizo, asignando un tamaño de vóxel regular. El vóxel es la unidad mínima de las reconstrucciones tridimensionales, el equivalente al píxel bidimensional. Su tamaño se calcula a partir del tamaño del píxel de las imágenes tomadas y de la separación entre éstas, como se ilustra en la **Figura 2.6**. Se ha discutido en la sección 2.3.4 que esta separación no es necesariamente constante para valores pequeños, por lo que el tamaño real de los vóxeles no será homogéneo para todo el volumen del material. Sin embargo, para la aplicación de la mayoría de filtros informáticos es indispensable trabajar con un tamaño de vóxel homogéneo. Por ello, en esta primera etapa se asigna el tamaño de vóxel medio para todo el volumen del material, pero para la reconstrucción final se cambiará.

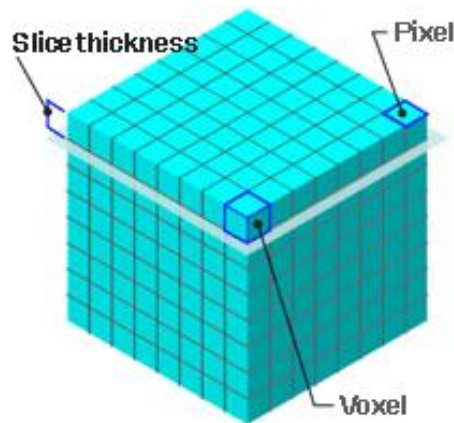


Figura 2.6. Ilustración del concepto de vóxel. Análogo al píxel bidimensional, puede construirse a partir de un píxel y la distancia entre dos imágenes. Tomado de fuente [40].

- Se iguala el brillo y contraste de las imágenes mediante el módulo **Match Contrast**, con el fin de obtener una distribución de escala de grises homogénea para facilitar posteriormente la diferenciación entre fases. Para la ejecución del módulo se necesitan dos objetos como entrada: una imagen con la distribución de escala de grises de referencia, y una imagen o stack de imágenes sobre las que tendrá lugar la operación.
- Alineación de imágenes mediante el módulo **Align Slices**. Si bien Avizo dispone de una serie de algoritmos automáticos de alineación, para un número elevado de imágenes es usual que se produzcan errores. Para evitarlos, y para conseguir una mejor alineación, para este proyecto la alineación ha sido manual.
- Primer recorte mediante el módulo **Crop**. Se eliminan zonas que no aparecen en todas las secciones y zonas no relevantes, reduciendo el tamaño de los datos a procesar en siguientes etapas. Se consigue así mejorar el rendimiento y reducir el tiempo de cálculo para módulos posteriores. El volumen restante es en forma de ortoedro, como puede observarse en la. La evolución del conjunto de imágenes se ilustra en la **Figura 2.8**.

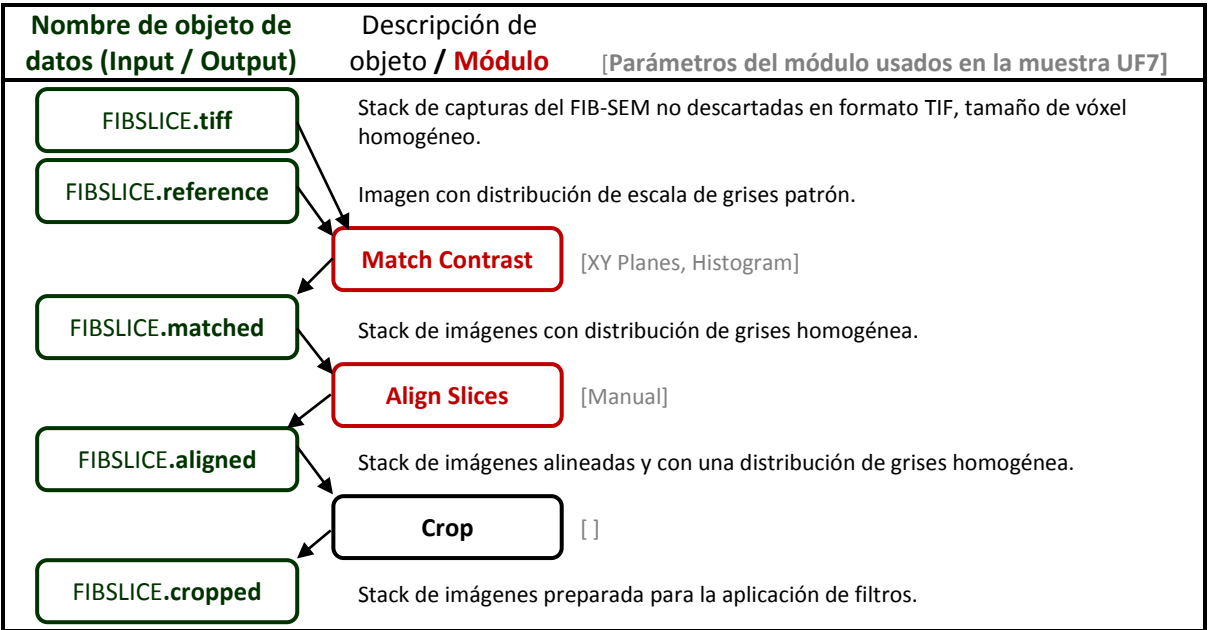


Figura 2.7. Esquema de la aplicación de módulos para la Preparación.

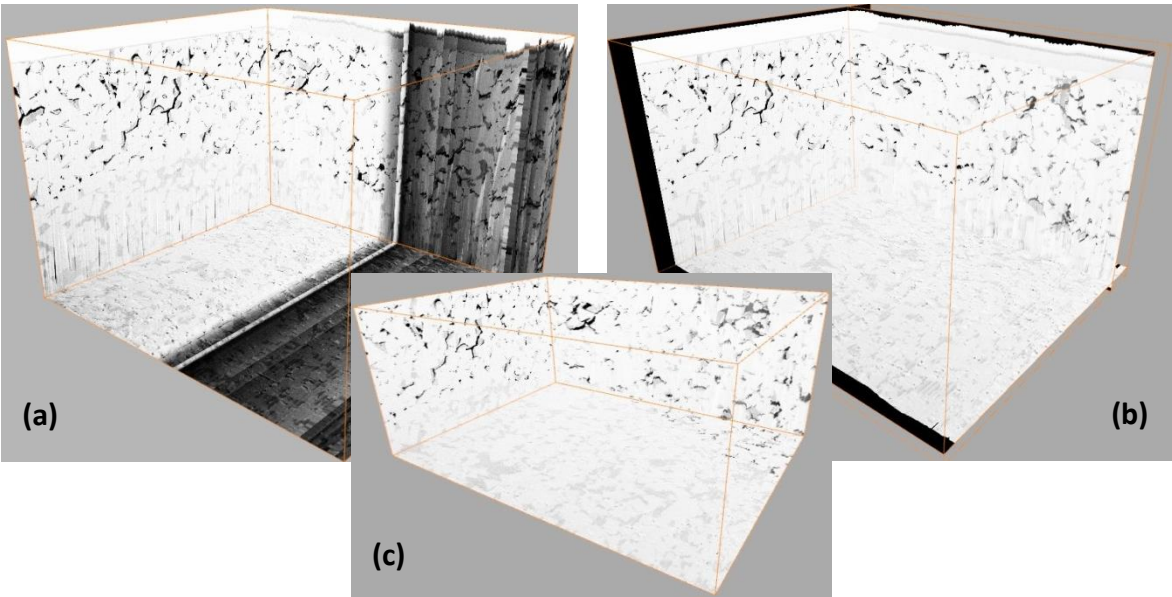


Figura 2.8. Visualización del stack antes (a) y después (b) de aplicar los módulos de preparación 1 a 4. (c) Aplicación del módulo 5, se recorta la capa de platino, los laterales y las zonas inferiores sin corrosión. Imágenes correspondientes a muestra UF7.

2.4.2. Filtros

Durante la segunda etapa del proceso se aplican filtros informáticos para reducir el ruido de las imágenes, mejorar su calidad y destacar las diferencias entre las diversas fases. La correcta ejecución de este paso permite mitigar buena parte de los defectos mencionados en la sección 1.3.1, como puede observarse en la Figura 2.10, siendo un paso clave para la reconstrucción.

Avizo provee un amplio abanico de filtros para procesar las imágenes, para seleccionar entre ellos se ha tenido en cuenta el proyecto previo de Miquel Turón Viñas [38] donde se caracterizó el WC-

Co mediante tomografía. Sin embargo, la presencia de una fase que no aparecía en el primer proyecto (volumen de matriz disuelta) ha dificultado la aplicación de la secuencia de pasos propuesta por Turón, y ha debido adaptarse al caso actual (ver resumen en **Figura 2.9**).

6. Filtro **Median Filter**. Reduce la cantidad de ruido provocada por la variación de brillo. Aplicado en este caso en 3D, se reemplaza el valor de brillo de los vóxeles por el de la media de la matriz 3x3x3 que los rodea. Es útil para ruido no-Gaussiano y para preservar los bordes entre fases.
7. Filtro **Edge-Preserving Smoothing**. Para suavizar los niveles de gris de los vóxeles con sus vecinos, a la vez que permite la detección de fronteras entre fases. Modificando el valor de ciertos parámetros (*CONT*, *SIGMA*), se puede conseguir definir efectivamente el contraste que existe entre fases e identificar la frontera.
8. Filtro **Sigmoid Intensity Remapping**. Este filtro reasigna los valores de gris de los píxeles para mejorar el contraste. Para aplicarlo es recomendable tener una imagen libre de ruido y con una transición de grises suave dentro de las fases.
9. Filtro **Shading Correction**. Equilibra los niveles de brillo de las imágenes planas. Es usual que las capturas presenten una o más esquinas más oscuras o más claras que el nivel de brillo general.
10. Guardar como stack de TIF. Opcionalmente, puede guardarse el stack de imágenes filtradas en forma de conjunto de archivos TIF (ver resultados de aplicación de filtros en **Figura 2.10**).

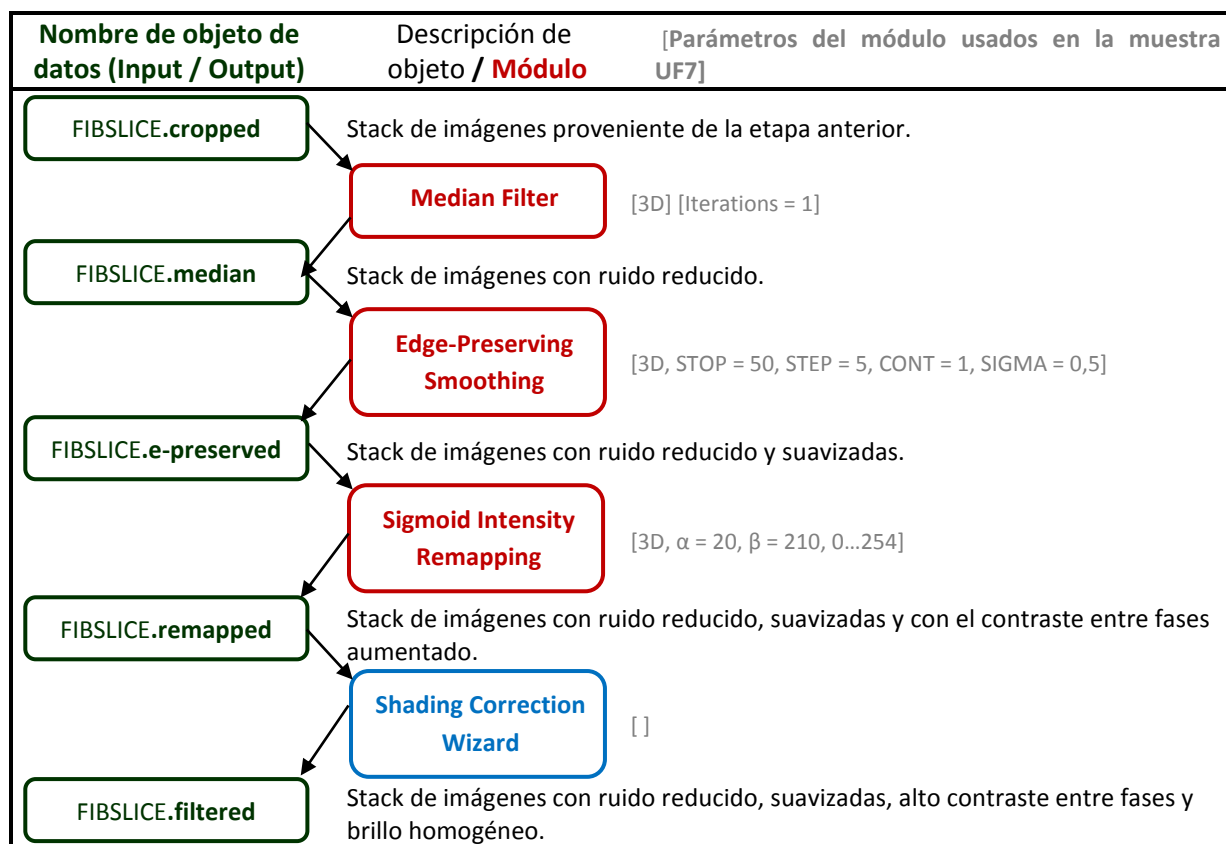


Figura 2.9. Esquema de la aplicación de Filtros informáticos.

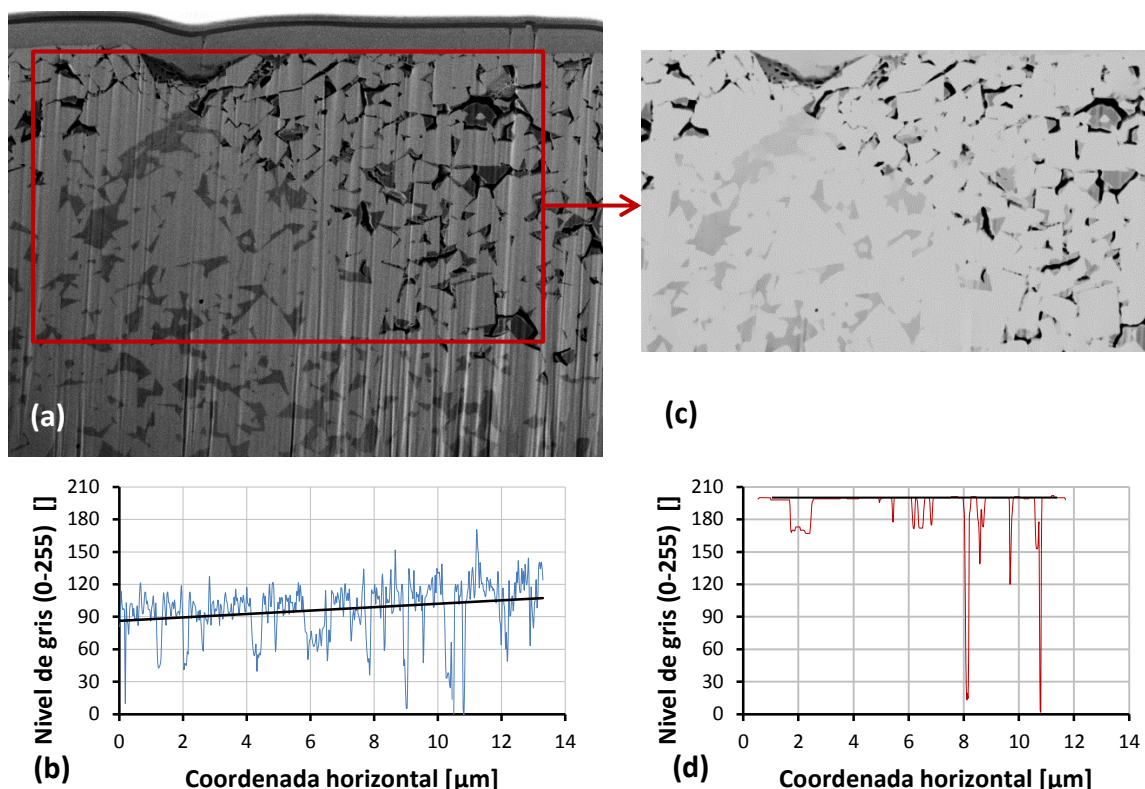


Figura 2.10. (a) Imagen de una sección tomada por SEM proveniente de la muestra UF7, sin procesar. Fuerte efecto cortina y zona izquierda más oscura. (b) Niveles de grises de una línea horizontal para la figura. (c) Resultado de la aplicación las fases de preparación y aplicación de filtros informáticos de un recorte de la imagen (a). Sin efecto cortina y con escala de grises homogénea. (d) Misma línea de grises para la figura (b), nivel homogéneo.

2.4.3. Reconstrucción: superficie

Después de la aplicación de los filtros, se puede generar un modelo tridimensional a partir del stack de imágenes obtenidas. Se pueden distinguir las diversas fases de forma automática en regiones distintas, a partir de la diferencia de grises entre ellas. A cada fase o región se le asigna una superficie que puede analizarse cuantitativamente (ver resumen en **Figura 2.12**).

11. Aplicación del módulo **Multi-Thresholding**. Permite distinguir las diferentes fases a partir de la escala de valores de grises (0...255). La estrategia seguida consiste en asignar bandas de valores de grises a cada fase del material, dividiendo todo el volumen en tramos. Las fases presentes en este proyecto son los carburos (*Carbides*), la matriz (*Binder*), el volumen de matriz que se ha disuelto (*Void*) y las zonas en que la disolución de la matriz ha implicado la creación de un cráter por el arranque de carburos (*Crater*). Ver **Figura 2.11**.
12. El paso anterior segmenta automáticamente todo el volumen del material en cuatro fases. Sin embargo, debe revisarse que la operación sea correcta. En particular, la fase *Crater* no puede distinguirse por este método ya que los tonos de grises se solapan con los de la fase *Carbides*. Además, valores de grises cercanos a la división entre dos fases pueden corresponder a una u otra fase en diferentes imágenes. El módulo **Multi-Thresholding** incorpora herramientas para la selección manual de zonas particulares del material y su

asignación a su fase correspondiente. El resultado de esta operación es un objeto de datos tipo *labels* en que hay tantos tonos diferentes como el número de fases o regiones. Ver Figura 2.11.

13. Con todas las imágenes divididas en las respectivas fases, puede conocerse el volumen de interés final. Se recortan las regiones sin interés para el estudio mediante el módulo **Crop**.
14. Guardar las imágenes segmentadas como stack de TIF.
15. Cargar el stack de TIF asignando un tamaño de vóxeles variable. El valor en X e Y es constante, definido por el tamaño de píxeles de las capturas tomadas en el SEM. El valor en Z se calcula para cada bloque de 50 imágenes, a partir del método de la sección 2.3.4. Repetir paso 11 (ahora es automático porque el histograma sólo tiene las 4 fases) y crear un nuevo objeto de tipo *labels*.
16. Creación de la superficie mediante el módulo **Generate Surface** a partir del objeto tipo *labels*. Se genera una malla de caras triangulares del volumen total. Este proceso consume tiempo y uso de CPU, produciendo una gran cantidad de triángulos.
17. A efectos de visualización, la cantidad de triángulos generada en el paso anterior es excesivo. Generalmente es necesario simplificar la superficie, sin perder un grado excesivo de detalle, mediante el módulo **Surface Simplifier**. Este objeto sirve únicamente para visualización, los parámetros cuantitativos se obtienen a partir de la superficie sin simplificar.

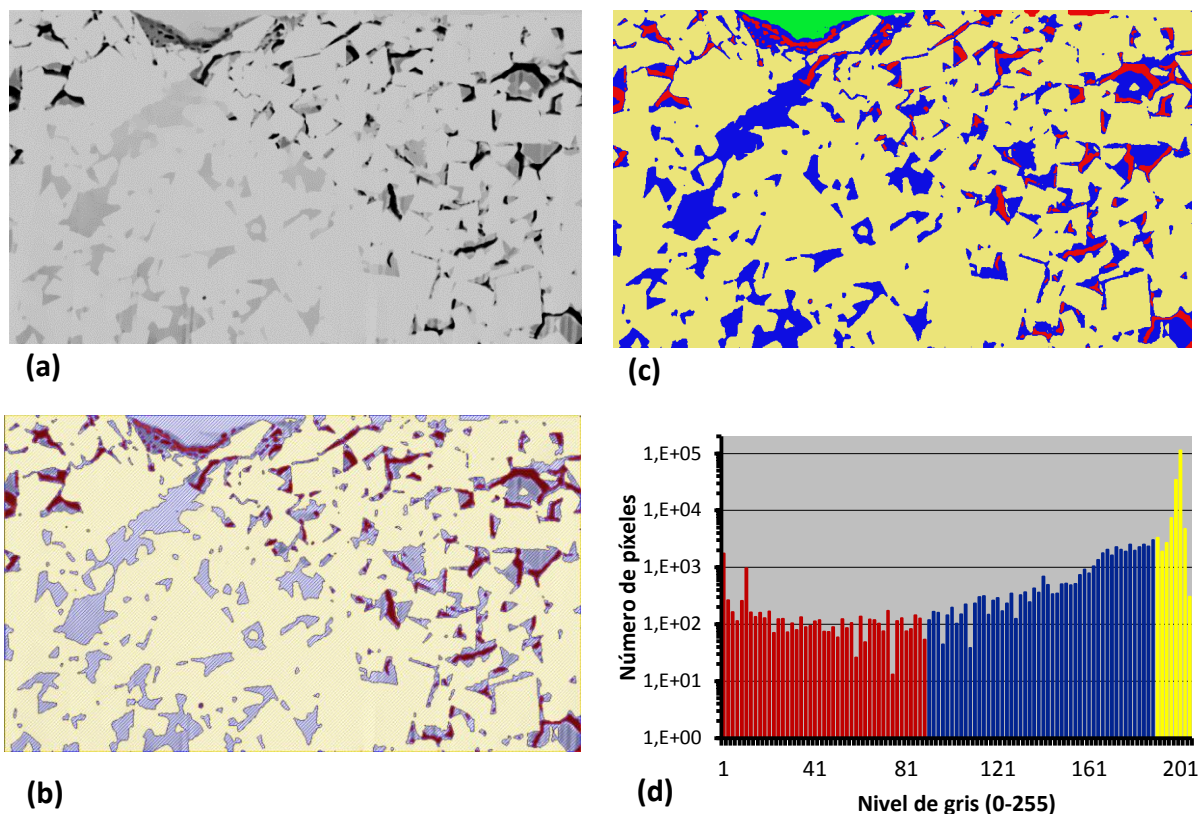


Figura 2.11. (a) Sección del de la muestra UF7 que la Figura 2.10. (b) Resultado de la división de la escala de grises en bandas según el paso 11. El cráter no puede ser distinguido del ligante. (c) Resultado final con corrección manual. (d) Histograma de grises en escala logarítmica, dividida según los criterios de (b).

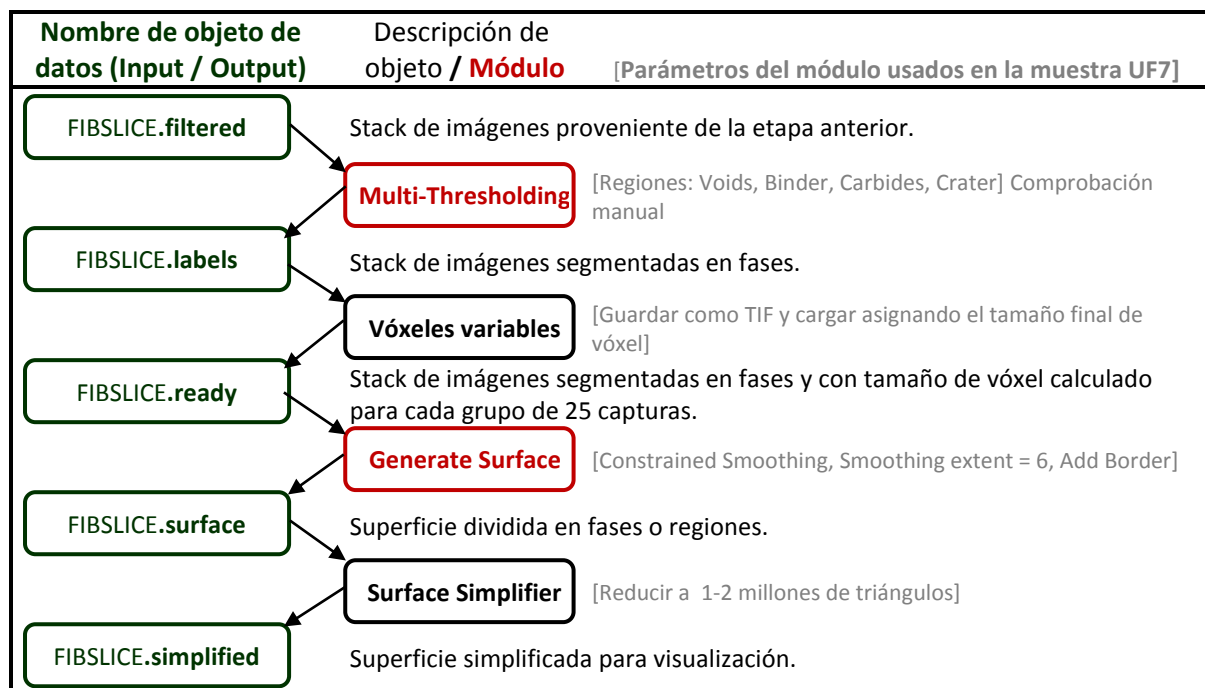


Figura 2.12. Esquema de la reconstrucción de la superficie.

2.4.4. Reconstrucción: esqueletonización

La esqueletonización (*skeletonization*) consiste en la transformación de una forma original complicada en otra simplificada que conserva y enfatiza ciertas propiedades, como su conectividad, estructura, longitud y anchura. Sus tres características básicas según [41] se ejemplifican en la Figura 2.13 y son:

- Homotópica. El esqueleto debe ser topológicamente equivalente al original, por lo que se obtiene por deformación continua. Tiene que tener el mismo número de agujeros, objetos en primer plano y objetos de fondo.
- Delgada. Teóricamente son unidimensionales, en la práctica su grosor es igual a un píxel.
- Equidistante. Cada punto del esqueleto es equidistante a las fronteras de la forma original, como se ilustra en la Figura 2.13 (a).

Avizo proporciona herramientas para la esqueletonización automática a partir de un objeto tipo *labels*. La simplificación de la forma de las fases *Binder* y *Void* permite una visualización más clara de la red que forman y es una manera sencilla y automática de medir parámetros como el camino más largo y el camino medio libre del ligante.

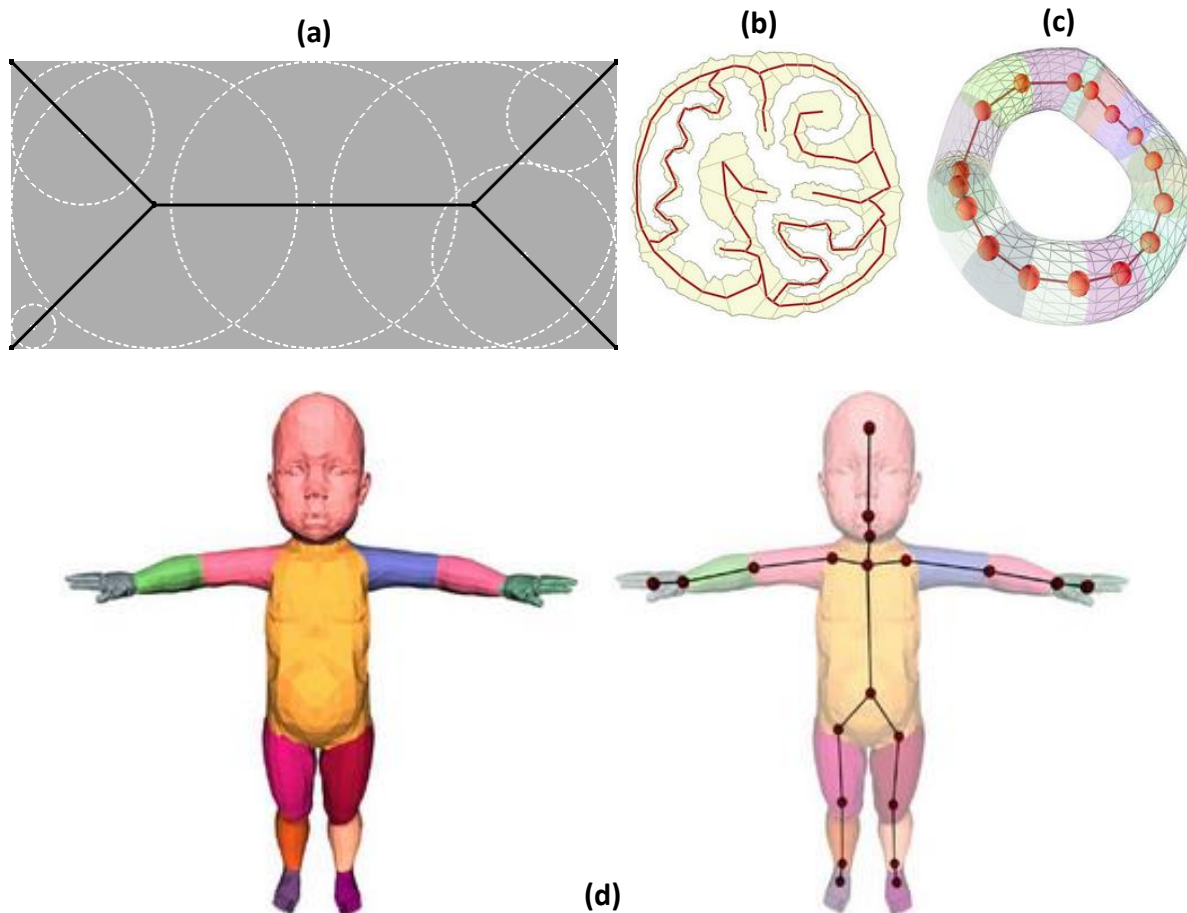


Figura 2.13. Varios ejemplos de esqueletonización. (a) Ilustración del concepto de esqueletonización. En imágenes bidimensionales, todos los puntos del esqueleto se sitúan de forma equidistante al menos a dos fronteras de la original. (b) Ejemplo de esqueletonización bidimensional más compleja. (c) Esqueletonización tridimensional de una figura simple. Se construyen de forma análoga al caso bidimensional. (d) Ejemplo de esqueletonización tridimensional antropomórfica (derecha) con su modelo (izquierda).

Fuentes: (a) *Elaboración propia*. (b), (c) y (d) tomados de referencia [42].

El proceso descrito a continuación se ejecuta por separado para las fases *Binder + Void* (para conocer el esqueleto de la matriz original) y *Void* (para obtener el esqueleto del volumen de matriz disuelto).

18. A partir del objeto tipo *labels* obtenido en el paso 12, se ejecuta el módulo **Quantification-Threshold**, que convierte las imágenes a un stack de imágenes tipo binario, donde 1 es la fase o fases deseadas y 0 el resto del volumen. Es importante destacar que el objeto tipo *labels* utilizado tiene un tamaño de vóxeles uniforme, y no se corresponde exactamente con las medidas realizadas. Sin embargo, un requisito para aplicar la esqueletonización en Avizo es tener un tamaño de vóxel homogéneo. En realidad, se aconseja introducir un tamaño de vóxel isótropo, tal que $x=y=z$, sin embargo en este proyecto no siempre se ha seguido esta recomendación para evitar una excesiva deformación, ya que en ciertos casos el tamaño de Z era el doble que las otras dos dimensiones.

19. Generar esqueleto con el módulo **AutoSkeleton**. Los parámetros se han dejado por defecto.

- Añadir el módulo Spatial Graph View para la visualización. Entre los diferentes modos de visualización, se ha elegido una configuración que visualiza el esqueleto como tubos, de anchura proporcional a la anchura medida de la fase en ese punto y coloreados en relación también a la anchura.

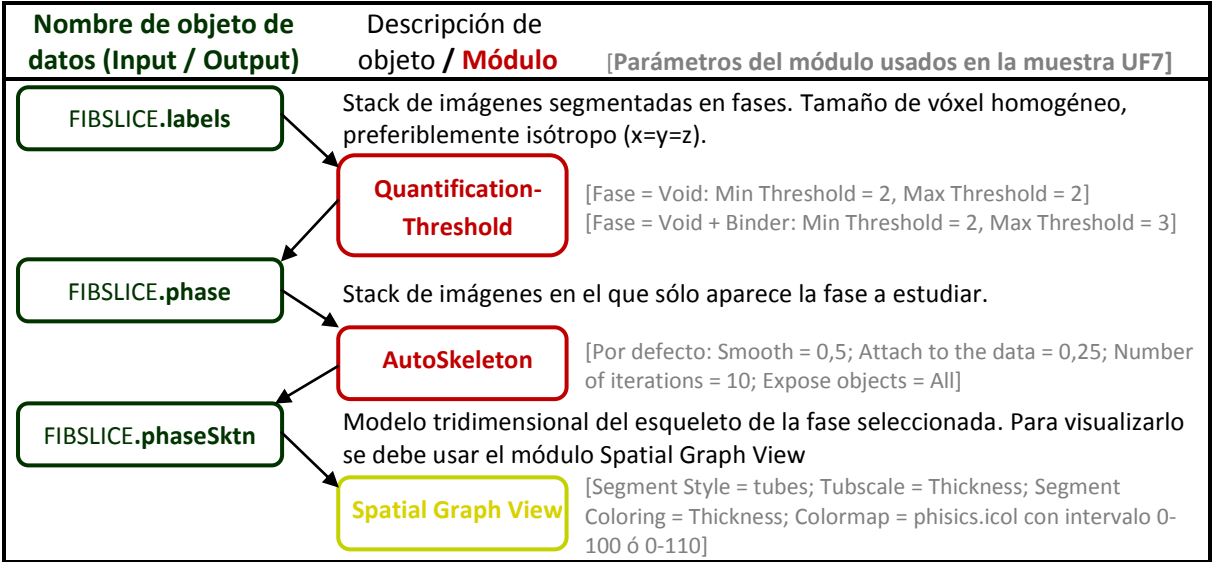


Figura 2.14. Esquema del proceso de esqueletonización.

2.4.5. Herramientas de análisis

El software Avizo incluye una serie de módulos que proporcionan información cuantitativa de un objeto. A continuación se explican los utilizados en este proyecto, agrupados en función del tipo de objeto al que se aplican.

Stack de imágenes

Line Probe. Devuelve un gráfico del nivel de gris en función de la distancia de la zona que atraviesa una recta determinada. Permite conocer de forma cuantitativa si una imagen presenta sombras en alguna de las esquinas y es especialmente útil durante la aplicación de los filtros *Sigmoid Intensity Remapping* y *Shading Correction*.

Superficie

Surface Area Volume. Permite conocer el volumen de cada fase además de su área, el número de triángulos en los que se ha modelizado y la superficie de contacto entre cualquiera de las fases del material. Aporta la mayor parte de la información obtenida en el apartado 3.

Esqueleto

Spatial Graph Statistics. Al esqueletonizar una fase, todas las zonas que presentan continuidad se agrupan. Este módulo da información sobre la longitud, diámetro medio y otros parámetros de cada grupo.

3. Resultados

3.1. Datos de las muestras

El número de imágenes utilizadas para las reconstrucciones, así como el tamaño de vóxel del modelo, se recogen en la **Tabla 3.1** y las diferencias de escala se ilustran en la **Figura 3.1**. La distancia entre capturas se ha calculado a partir de la **Ecuación 1** en grupos de 50 imágenes y se representa gráficamente en la **Figura 3.2**.

Muestra	Imágenes tomadas / usadas []	Tamaño de vóxel [nm] ³	Tamaño de zona de interés modelizada		
			[vóxeles] ³	[μm] ³	[μm ³]
UF7	626 / 542	13x13x26*	886 x 498 x 542	11,51 x 6,46 x 13,24	984,25
M7	738 / 609	15x15x21*	937 x 537 x 609	14,04 x 8,04 x 13,28	1498,84
M15	621 / 508	15x15x23*	948 x 444 x 508	14,21 x 6,65 x 14,06	1327,34

*Tamaño de vóxel en la tercera dimensión calculado cada 50 capturas. Se muestra el valor medio.

Tabla 3.1. Número de imágenes utilizadas y tamaño de la reconstrucción en cada muestra.

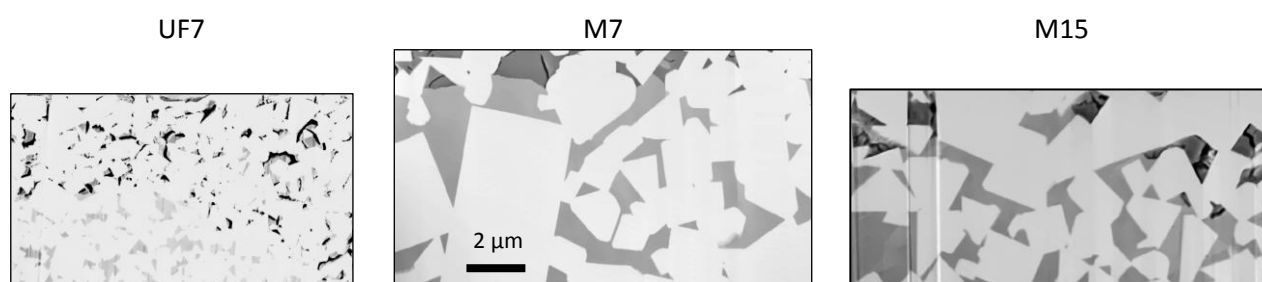


Figura 3.1. Comparativa a escala entre imágenes de la zona de interés de cada muestra. Imágenes filtradas informáticamente.

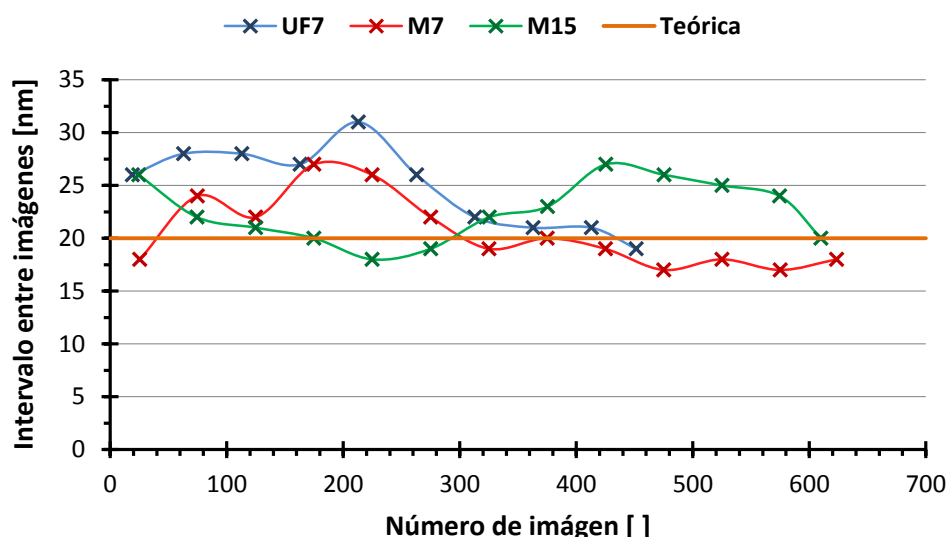


Figura 3.2. Gráfico de la separación entre capturas en función de la tercera dimensión para cada muestra.

3.2. Visualización del modelo tridimensional

3.2.1. Reconstrucción de las fases

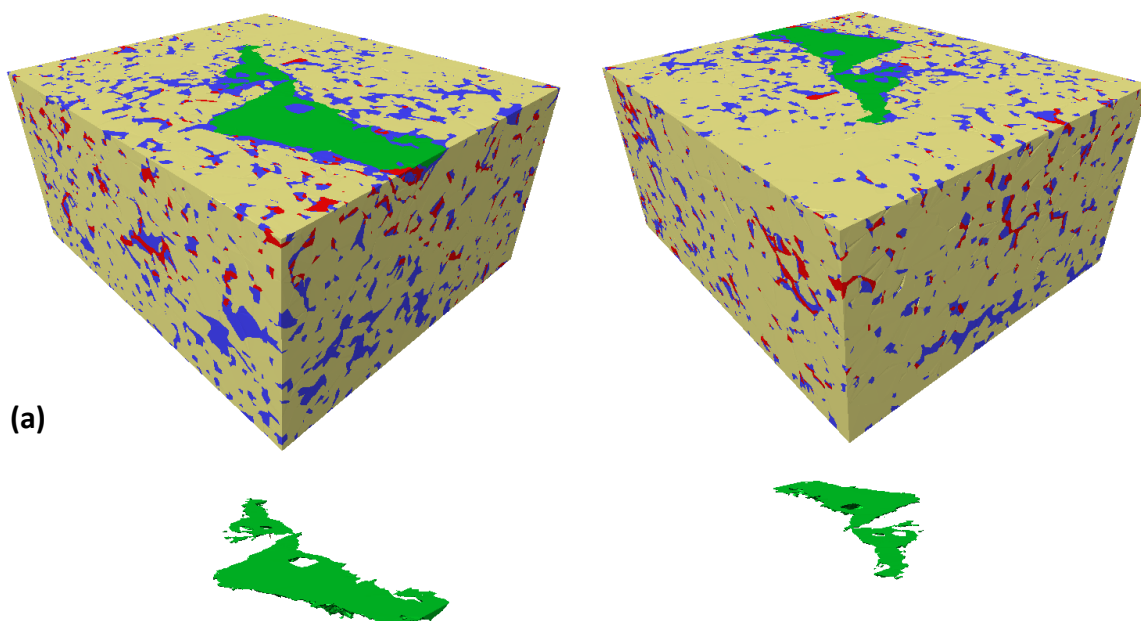
Durante la reconstrucción de las tres muestras, se distinguen tres fases principales comunes: los carburos (fase *Carbides*), el ligante (fase *Binder*) y un volumen carente de material debido a la disolución del ligante por efecto corrosivo (fase *Void*). Además, se identifican fases particulares para cada muestra que se detallan a continuación.

Para la visualización de las fases se ha utilizado el módulo *Surface View*.

Muestra UF7

Metal duro de carburos de tamaño ultra-fino, en la superficie de la muestra se apreciaban zonas sin material, similares a cráteres, debidas probablemente a que la disolución del ligante llevó a la separación de los carburos (ver **Figura 2.3 (a)**). Para la reconstrucción se ha seleccionado una zona de material que incluye uno de los cráteres y pueden verse las diferentes fases en la **Figura 3.3**.

Debido a que la zona del cráter presumiblemente incluía tanto ligante como carburo en una proporción desconocida, se ha separado como una nueva fase llamada *Crater*. En cuanto a las fases comunes, se observa que la fase *Void* tiene penetración menor en la esquina inferior respecto a la **Figura 3.3 (a)** izquierda y **(c)** izquierda. La discontinuidad está situada aproximadamente bajo el cráter.



(b)

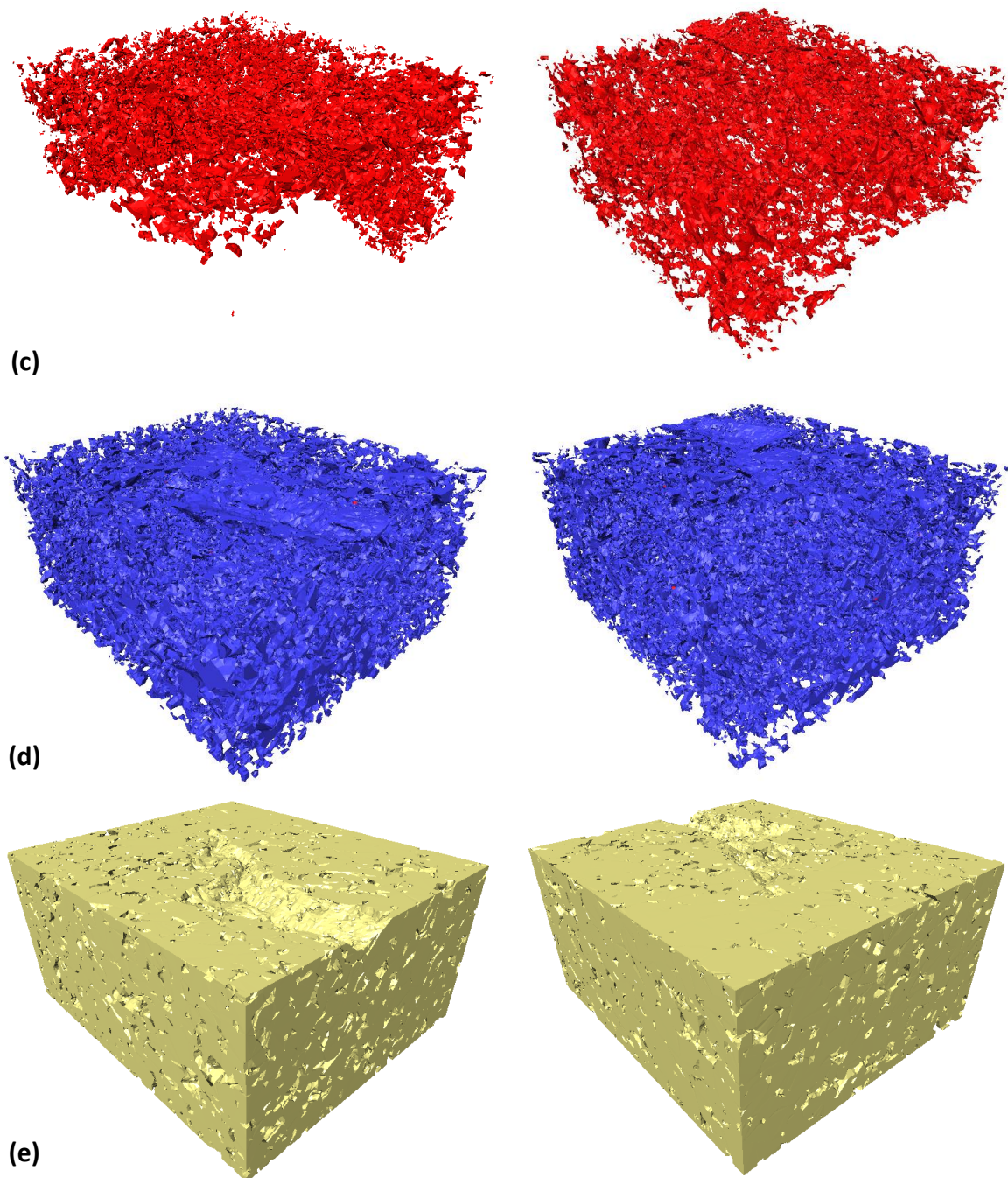


Figura 3.3. *Reconstrucción tridimensional de las diferentes fases de la muestra UF7. (a) Reconstrucción completa, (b) fase Crater, (c) fase Void, (d) fase Binder, (e) fase Carbides.*

Muestra M7

Metal duro de tamaño medio, no se observan cráteres como en la muestra UF7. La corrosión superficial a simple vista parecía homogénea, la zona reconstruida está representada en la **Figura 3.4**.

En la zona superior de las imágenes se aprecia un cambio de tonalidad del ligante, que se corresponde con la oxidación del cobalto. Se ha distinguido como nueva fase llamada *Corrosion*.

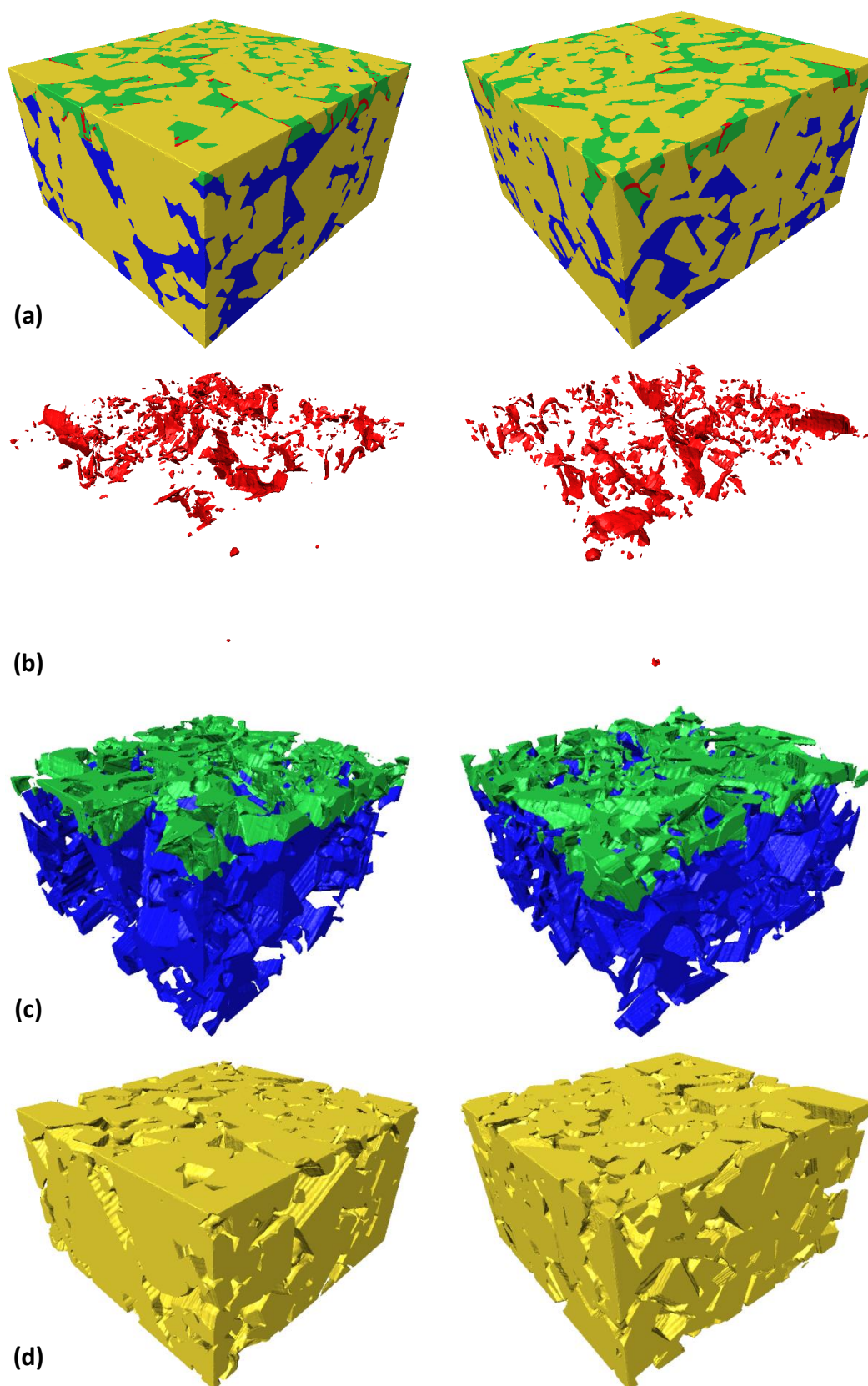


Figura 3.4. Reconstrucción de las diferentes fases de la muestra M7. (a) Reconstrucción completa, (b) fase Void, (c) fase Corrosion en verde y fase Binder en azul, (d) fase Carbides.

Muestra M15

Metal duro de tamaño medio, se observa un mayor ataque que en la muestra M7. Corrosión superficial más acentuada, se distinguen zonas donde el cobalto ha sido oxidado (fase *Corrosion*) o disuelto (fase *Void*) pero no desconches como en el caso de la muestra UF7. La zona reconstruida, representada en la Figura 3.5, incluye tres zonas con acusada falta de ligante.

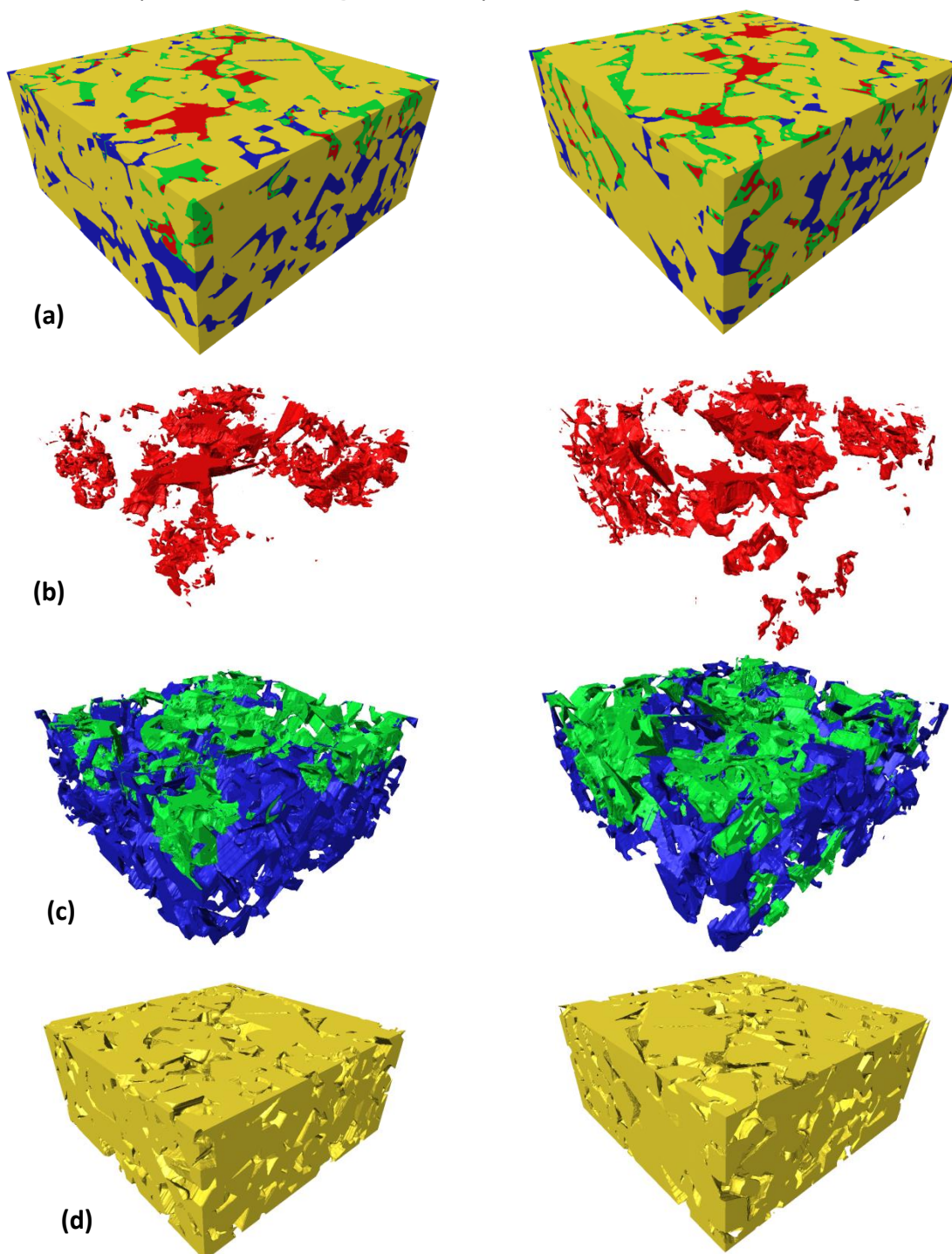


Figura 3.5. Reconstrucción de las diferentes fases de la muestra M15. (a) Reconstrucción completa, (b) fase Void, (c) fase Corrosion en verde y fase Binder en azul, (d) fase Carbides.

3.2.2. Esqueletonización

Se reconstruyen las fases correspondientes al ligante atacado. Se distingue entre el ligante que ha sido disuelto (fase *Void*) y el total del ligante que ha sido afectado por la corrosión de alguna manera (oxidado o disuelto, es decir la fase anterior más *Corrosion*). El módulo utilizado es *Spatial Graph View* y se ilustra en las **Figura 3.6** a **Figura 3.8**.

Muestra UF7

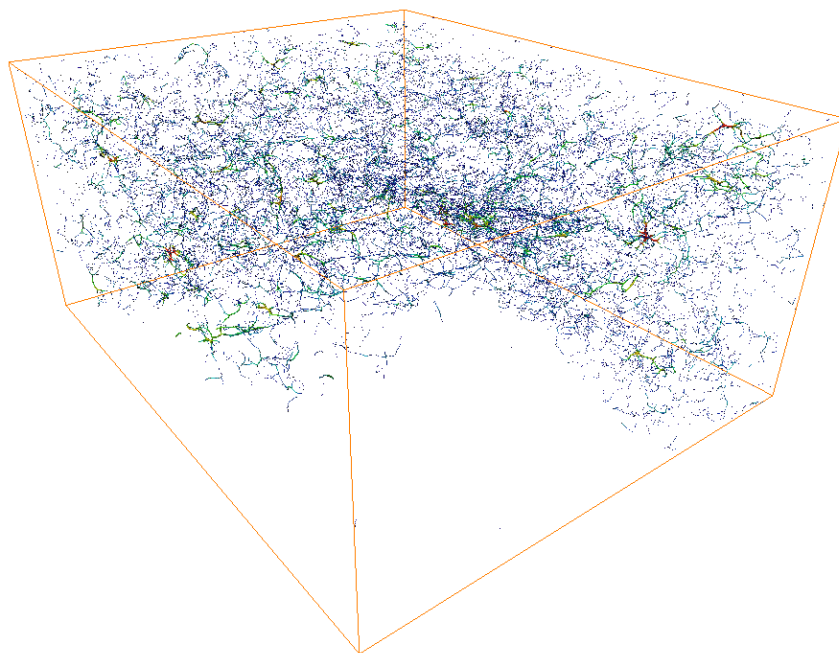


Figura 3.6. Esqueletonización de la muestra UF7, coloreado en función del grosor local la fase Void.

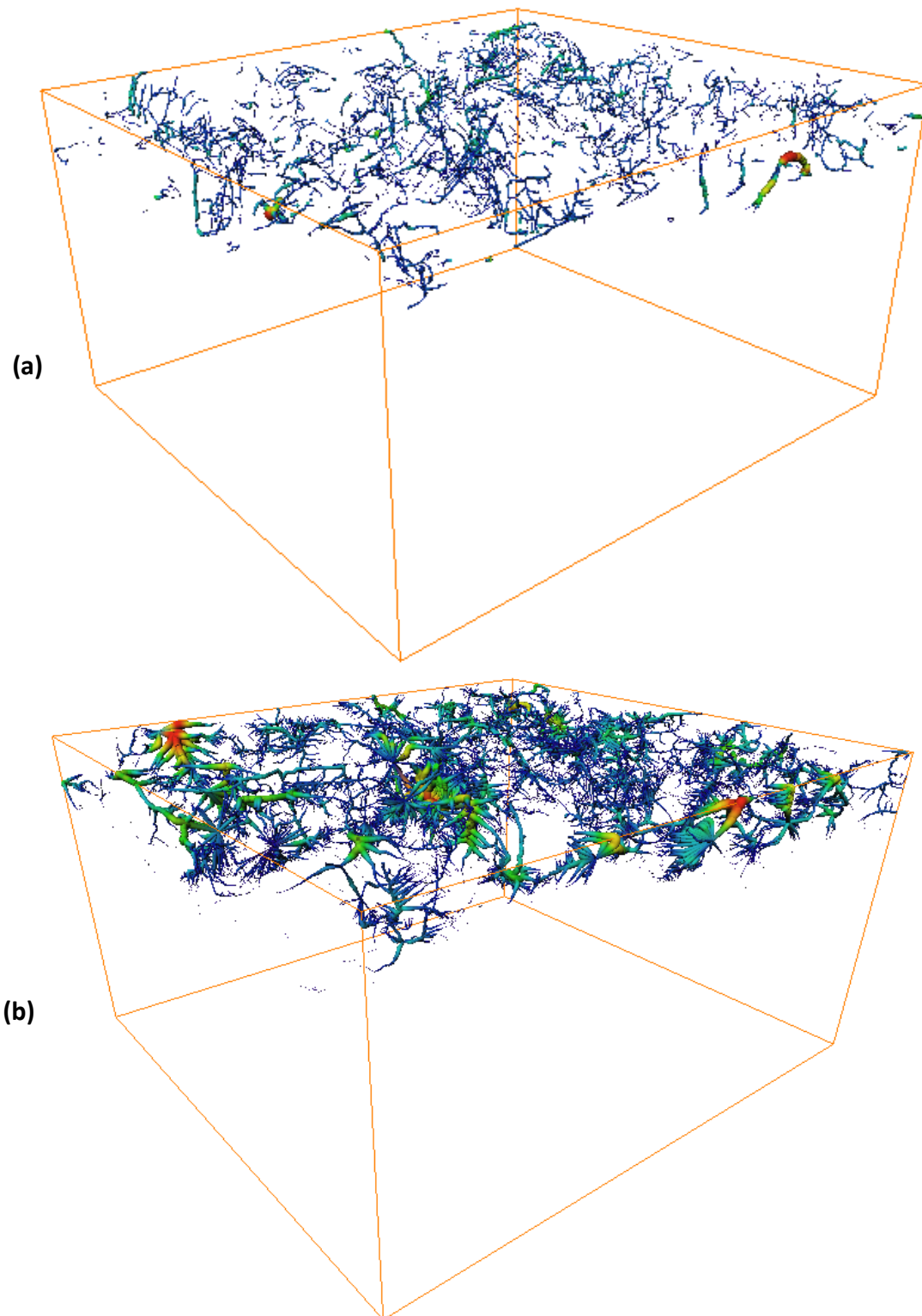
Muestra M7

Figura 3.7. Esqueletonización de la muestra M7, coloreado en función del grosor local (Azul para diámetros pequeños y progresión hasta rojo al incrementarse). (a) Fase Void, (b) fase Void más Corrosion.

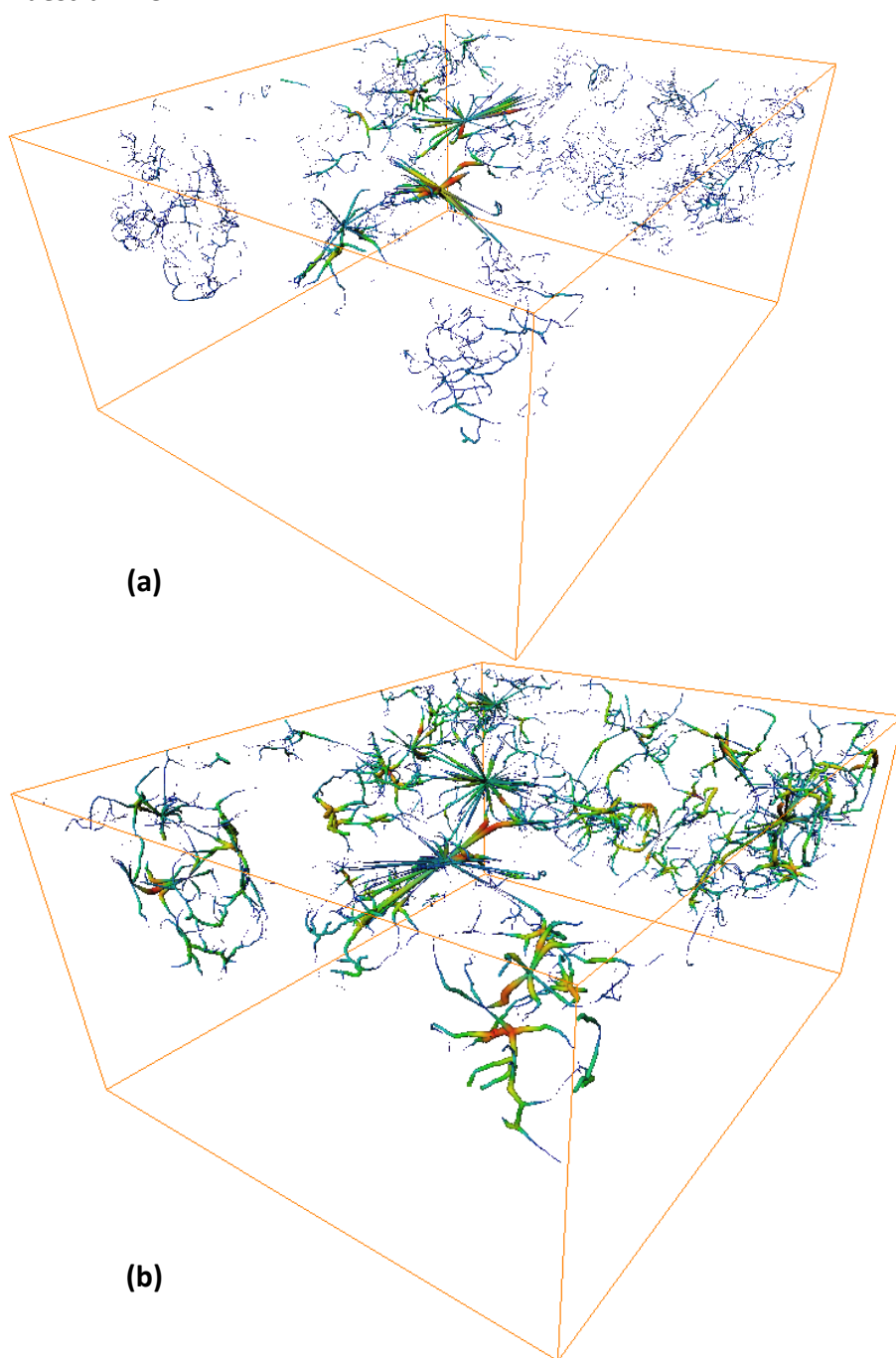
Muestra M15

Figura 3.8 Esqueletonización de la muestra M15, coloreado en función del grosor local (Azul para diámetros pequeños y progresión hasta rojo al incrementarse). (a) Fase Void, (b) fase Void más Corrosion.

3.3. Comprobación del modelo

La reconstrucción tridimensional debe ajustarse lo suficiente al modelo real como para poder extraer información útil de él. Una manera de comprobar que el ajuste es suficiente es obtener valores conocidos de la muestra a partir de la reconstrucción.

3.3.1. Fracción de volumen

A partir de la reconstrucción pueden obtenerse datos cuantitativos sobre los volúmenes de las distintas fases y compararlo con los datos nominales conocidos, lo que se recoge en la **Tabla 3.2**.

		UF7		M7	M15
		Con Crater	Sin Crater		
Fracción de volumen por fase (reconstrucción)	Void [%]	3,27	3,28	0,37	2,04
	Binder [%]	15,13	15,17	20,60	17,34
	Carbides [%]	81,31	81,55	74,87	76,72
	Otras [%]	0,29 (Crater)	---	4,16 (Corrosion)	3,90 (Corrosion)
Fracción de volumen por fase (nominal)	Binder [%]	23,72 (-22,22%)*		23,72 (+5,94%)*	23,72 (-1,85%)*
	Carbides [%]	76,28 (+6,91%)*		76,28 (-1,85%)*	76,28 (+0,58%)*
Fracción total de ligante disuelto (reconstrucción) [%]		17,77		1,27	8,76
Fracción total de ligante atacado** (reconstrucción) [%]		17,77		17,96	25,52

* Diferencia del valor encontrado respecto al valor nominal.

** Se considera ligante atacado la fracción disuelta más la fracción oxidada sobre el total de ligante inicial.

Tabla 3.2. Resumen de las fracciones de volumen obtenidas mediante la reconstrucción y los datos nominales de las tres muestras.

3.3.2. Diámetro de los carburos

Otra característica conocida de las muestras es el tamaño de carburos. Para estimarlos a partir del modelo se utiliza un método de intercepción lineal derivado del método Heyn, adoptado en otra reconstrucción tridimensional por Miquel Turón [38].

El método descrito permite obtener el diámetro medio a partir del trazo de una línea en una imagen bidimensional, relacionando las intercepciones de la línea con fronteras de grano y porcentaje de fases según se describe en la **Ecuación 2**.

$$\bar{d}_{WC} = \frac{v_{WC}}{N_{WC/WC} + \frac{1}{2} N_{WC/Co}} = \frac{2 \cdot v_{WC}}{2 \cdot N_{WC/WC} + N_{WC/Co}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde $N_{WC/WC}$ y $N_{WC/Co}$ son el número de intercepciones por unidad de longitud con fronteras entre carburos y entre carburo y ligante, respectivamente, y v_{WC} la fracción volumétrica.

Para la tomografía, se han tomado una serie de imágenes bidimensionales en un plano que se asigna como el XY. A partir de la reconstrucción tridimensional, pueden obtenerse imágenes de planos que no han sido micrografados, como los XZ y YZ ilustrados en la **Figura 3.9**, y comparar los resultados con el primero.

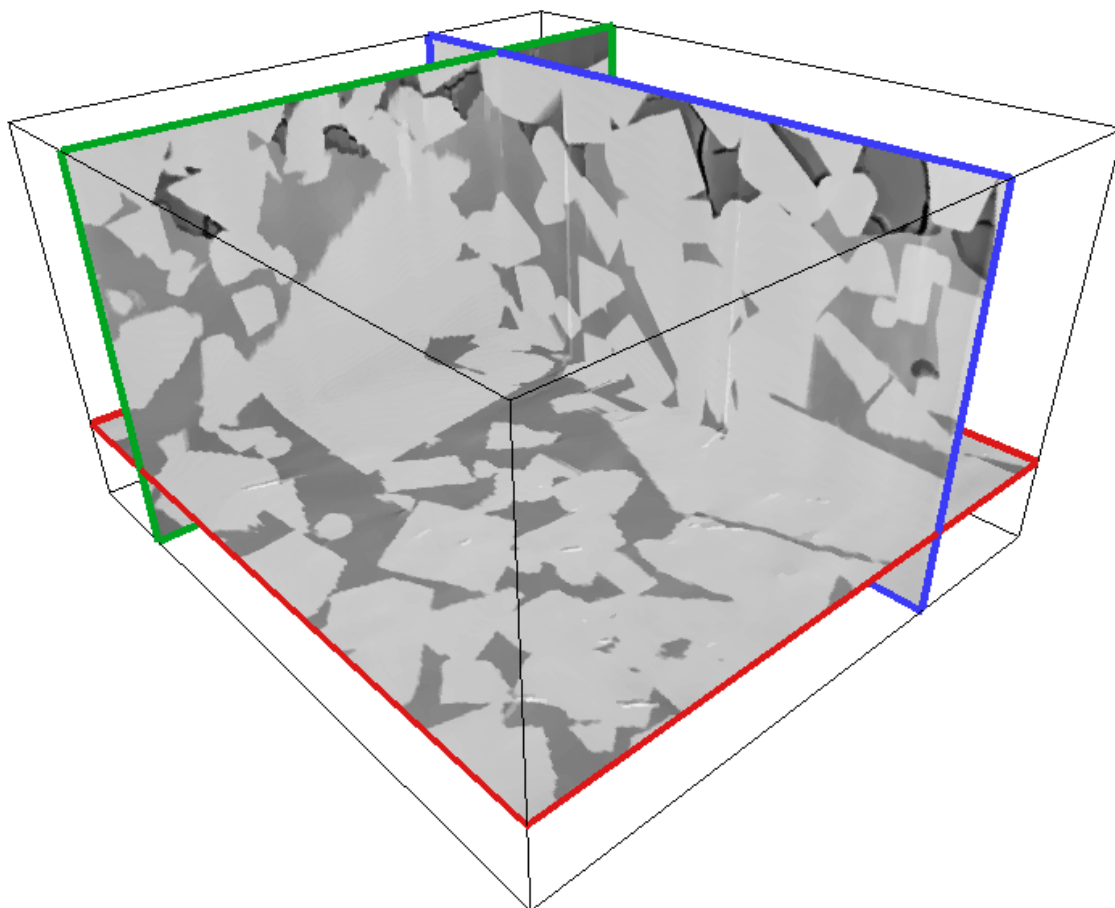


Figura 3.9. Diferentes secciones bidimensionales de la reconstrucción de la muestra M7. Las imágenes tomadas en el FIB-SEM se corresponden al plano XY, en azul en la imagen. Los planos XZ (rojo) y YZ (verde) los genera Avizo a partir de los datos del plano XY. Se utiliza el módulo Ortho Slice.

Los resultados obtenidos y la comparación con los valores nominales se encuentran en la **Tabla 3.3**.

Valor del diámetro medio	UF7	M7	M15
Nominal [μm]	$0,47\pm0,22$	$1,12\pm0,71$	$1,12\pm0,71$
Obtenido total [μm]	$0,44\pm0,07$	$1,27\pm0,28$	$1,13\pm0,24$
Plano XY [μm]	$0,42\pm0,05$	$1,25\pm0,22$	$1,08\pm0,20$
Plano XZ [μm]	$0,47\pm0,08$	$1,29\pm0,28$	$1,18\pm0,27$
Plano YZ [μm]	$0,44\pm0,06$	$1,29\pm0,34$	$1,13\pm0,26$

Tabla 3.3. Comparación de los resultados obtenidos del diámetro de los carburos para diferentes planos.

3.4. Resultados cuantitativos

3.4.1. Pérdida de material en función a la distancia a la superficie

El módulo *Surface Area Volume* permite obtener las fracciones de volumen de cada fase, a partir de las que se puede calcular el porcentaje de ligante que ha sido disuelto. Los resultados, en función de la distancia a la superficie y la media, se ilustran en la **Figura 3.10**. En el caso de las muestras M7 y M15, el ligante ha sido aparentemente oxidado por la disolución, por lo que en la **Figura 3.11** se representa el porcentaje oxidado y en la **Figura 3.12** aparece el porcentaje de ligante atacado, considerado éste como la suma de las fases *Void* y *Corrosion*.

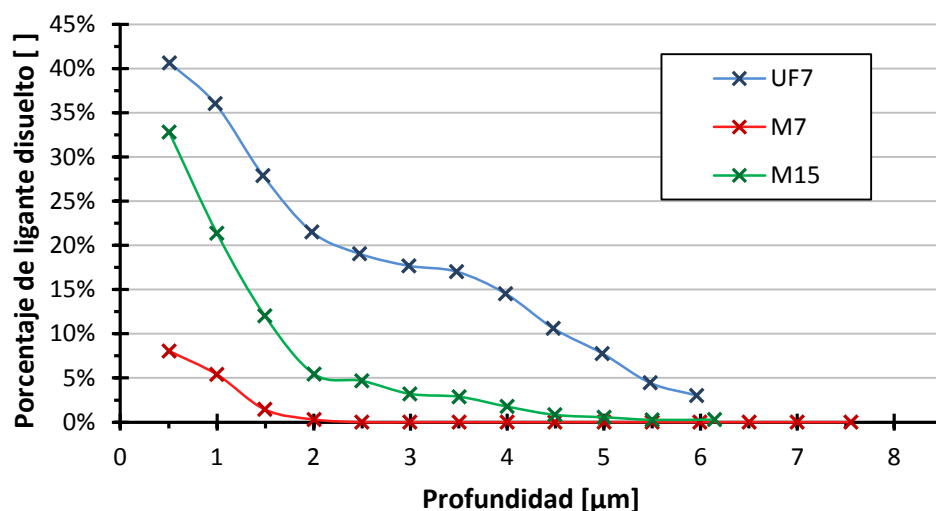


Figura 3.10. Fracción volumétrica de la pérdida de material en función de la distancia a la superficie para las tres muestras.

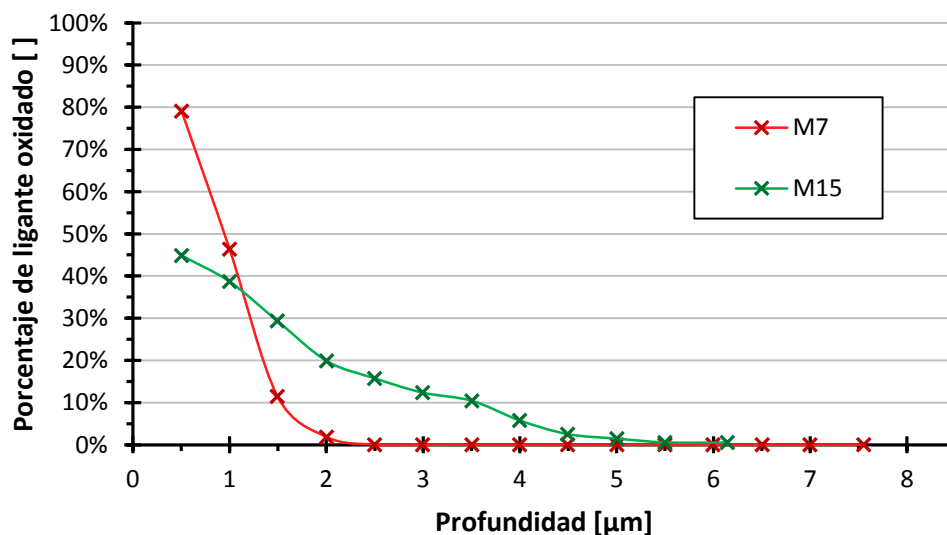


Figura 3.11. Fracción volumétrica del material oxidado en función de la distancia a la superficie para las muestras M7 y M15. En la muestra UF7 no se aprecia oxidación.

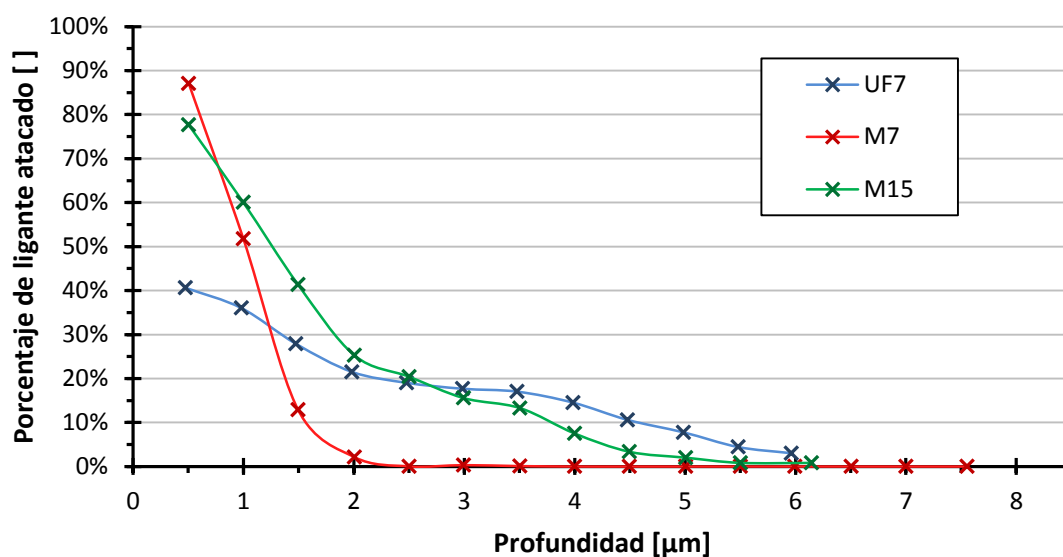


Figura 3.12. Fracción volumétrica del material atacado (oxidado o disuelto) en función de la distancia a la superficie para las tres muestras. En el caso de la muestra UF7, al no observarse zona oxidada se contempla sólo el volumen disuelto.

3.4.2. Áreas de contacto entre fases

Una primera impresión de la visualización de los modelos es que el material disuelto parece estar generalmente embebido por el ligante y no en contacto directo con los carburos (ver Figura 3.13).

Para comprobar de forma cuantitativa esta observación, se propone el uso del índice R que relaciona las áreas según la Ecuación 3. En ella, se compara área de **contacto** entre las fases *Void* y *Binder* ($A_{V/Co}$) con el área de contacto entre *Void* y *Carbides* ($A_{V/WC}$), dando un índice mayor que uno si la primera área es mayor o menor que uno en caso contrario. En el caso de las muestras M7 y M15, que contienen la cuarta fase *Corrosion*, se considera como área de contacto la suma del área *Void-Binder* más el área *Void-Corrosion*.

Los datos de las áreas se han obtenido mediante el módulo *Surface Area Volume* en modo *Patches*. Los resultados se muestran en la Tabla 3.4.

		Índice R []
$R = \frac{A_{V/Co}}{A_{V/WC}}$	UF7	10,3
	M7	74,5
	M15	16,1

Ecuación 3

Tabla 3.4. Relación entre áreas de contacto entre las fases *Void/Binder* y *Void/Carbides*.

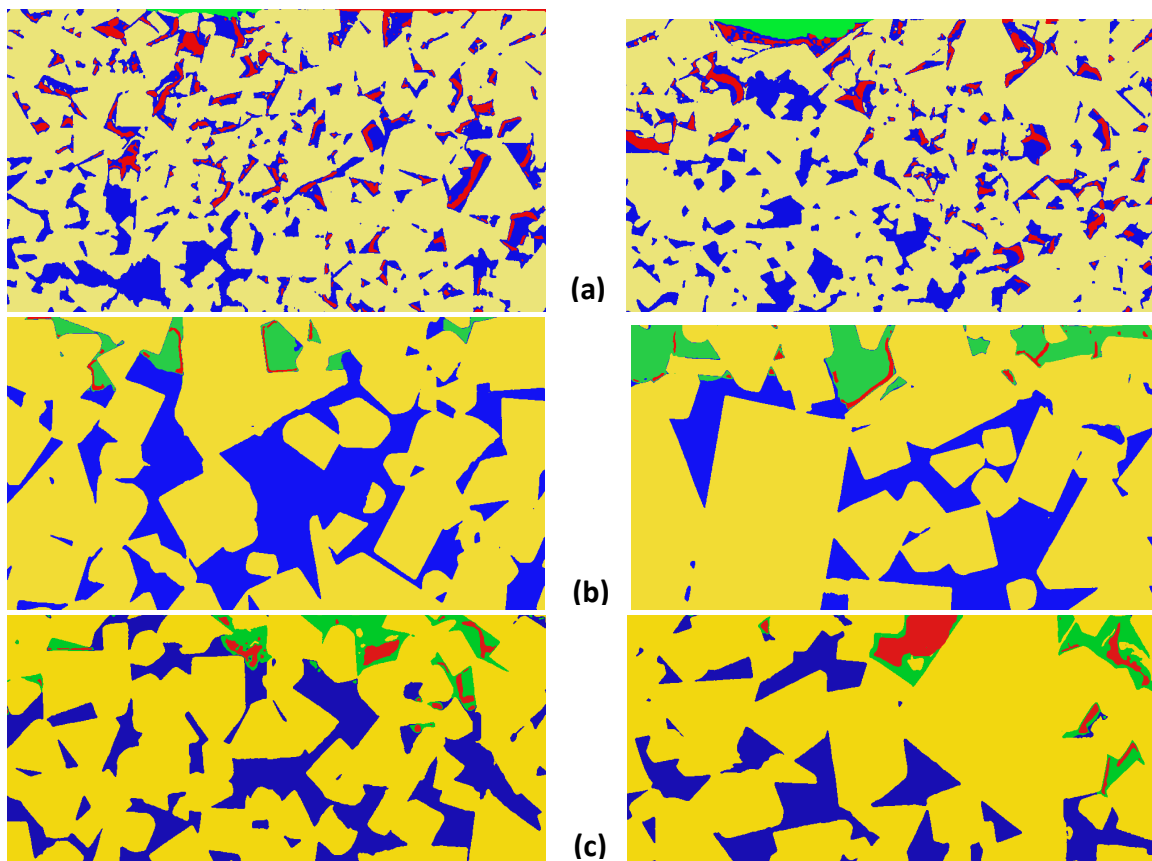


Figura 3.13. Secciones aleatorias de las muestras UF7 (a), M7 (b), M15 (c). En ellas aparece la fase Void (en rojo) preferentemente embebida por la fase Binder (azul) o Corrosion (verde) y no en contacto directo con la fase Carbides (amarillo). Las imágenes han sido tratadas y segmentadas en diferentes fases con ayuda de Avizo.

3.4.3. Esqueletonización

A partir del módulo *Spatial Graph Statistics* pueden extraerse gran cantidad de datos que caracterizan la fase esqueletonizada. Una de las características de este módulo es que divide los diferentes segmentos en grupos que están interconectados entre sí, y da los datos individuales para cada grupo.

Avizo también ofrece el valor de las medias globales de los diferentes valores, sin embargo en este proyecto se ha recalculado. Esto se debe a que, en el cálculo por defecto, se otorga el mismo peso específico a cada grupo, cuando en realidad representan porcentajes diferentes del volumen total esqueletonizado. Un caso extremo es el caso de la esqueletonización de la fase *Binder* de todas las muestras, donde un solo grupo representaba el 99% del volumen total esqueletonizado.

De la misma forma que en el apartado 3.2.2, se generan los esqueletos de la fase *Void*, la fase *Void* más *Corrosion*, y la unión de las dos anteriores con la fase *Binder*. Se llamarán esqueleto E_Void , E_Corr y E_Bind , respectivamente.

La información de más interés para este proyecto se explica en los siguientes apartados.

Camino más largo

Es un parámetro directamente relacionado con la conectividad, es la longitud total de todos los segmentos que conforman un grupo. Los resultados se resumen en la **Tabla 3.5**.

	E_Void	E_Corr	E_Bind
UF7	914 μm	---	12.043 μm
M7	48 μm	2.715 μm	2.848 μm
M15	179 μm	428 μm	2.648 μm

Tabla 3.5. Valores del camino más largo encontrado para cada esqueleto de cada muestra.

Diámetro medio

El diámetro medio es un parámetro que indica el grosor medio que tenía la fase esqueletonizada. Los cálculos se han efectuado ponderando la longitud de cada grupo de segmentos, siguiendo la **Ecuación 4**.

$$\bar{d} = 2 \cdot \frac{\sum_i (\bar{r}_i \cdot l_i)}{\sum_i (l_i)} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde \bar{d} es el diámetro medio de la muestra, \bar{r}_i es el radio medio del grupo i y l_i es la longitud total del grupo i . Los resultados se resumen en la **Tabla 3.6**.

	E_Void	E_Corr	E_Bind
UF7	30 nm	---	56 nm
M7	33 nm	119 nm	323 nm
M15	78 nm	167 nm	243 nm

Tabla 3.6. Valores de la media ponderada del diámetro de los diferentes esqueletos de cada muestra respecto a su longitud máxima.

4. Discusión

4.1. Discusión sobre la robustez del modelo (3.3.1)

Durante el proceso de reconstrucción de la probeta UF7 se pensó, en primera instancia, que el hecho de contener el cráter podría afectar a los resultados obtenidos. Esta primera impresión se deriva de considerar que el cráter tiene un tamaño suficiente como para alojar granos completos de carburos, que habrían sido arrancados. La solución propuesta fue separar el volumen en una nueva fase (fase *Crater*) para que no afectara al análisis posterior. Debido a esta acción preventiva y al hecho de que constituye sólo el 0,29% del volumen, puede considerarse que la presencia del cráter no tiene un impacto significativo sobre los resultados finales.

Para la valoración de los resultados de la fracción de volumen, debe tenerse en cuenta que el volumen total renderizado es muy pequeño. Esto puede ocasionar que los valores reales de fracción de volumen para dos zonas distintas del mismo material tengan una desviación considerable.

La desviación entre valores obtenidos por el modelo y los valores nominales se mantiene siempre dentro de límites razonables, alejándose de la fracción nominal de carburo sólo un 7% en el peor de los casos (ver **Tabla 3.2**).

Los grados más gruesos han sido los que han dado unos resultados más cercanos al valor nominal. En el caso del grano fino (UF7), una posible explicación de su mayor desviación es la mayor dificultad tanto para distinguir las fases de manera automática, como para posteriormente detectar esos errores y hacer correcciones manuales. Este último punto se ilustra en la **Figura 4.1**.

En cuanto al cálculo del diámetro medio de los carburos, los valores obtenidos (ver **Tabla 3.3**) se encuentran también dentro de límites aceptables cuando se comparan con los valores nominales. Aunque la desviación estándar es elevada, esto es habitual para el cálculo de esta propiedad del metal duro. La desviación en los valores nominales es incluso mayor, aunque debe tenerse en cuenta que las técnicas utilizadas para su cálculo son diferentes. Mientras que para este proyecto se ha utilizado una técnica basada en la intercepción lineal de imágenes 2D, tomándose además un número elevado de medidas para cada muestra (entre 20 y 30 por plano, 3 planos), el valor nominal suministrado por el fabricante ha sido calculado mediante un método basado en la permeabilidad magnética de los carburos.

En resumen, el modelo desarrollado obtiene resultados muy similares a los obtenidos por métodos ampliamente aceptados por la industria y la comunidad científica. Se puede concluir que el modelo es suficientemente robusto, y que los resultados ofrecidos por él pueden ser aceptados para la caracterización del metal duro.

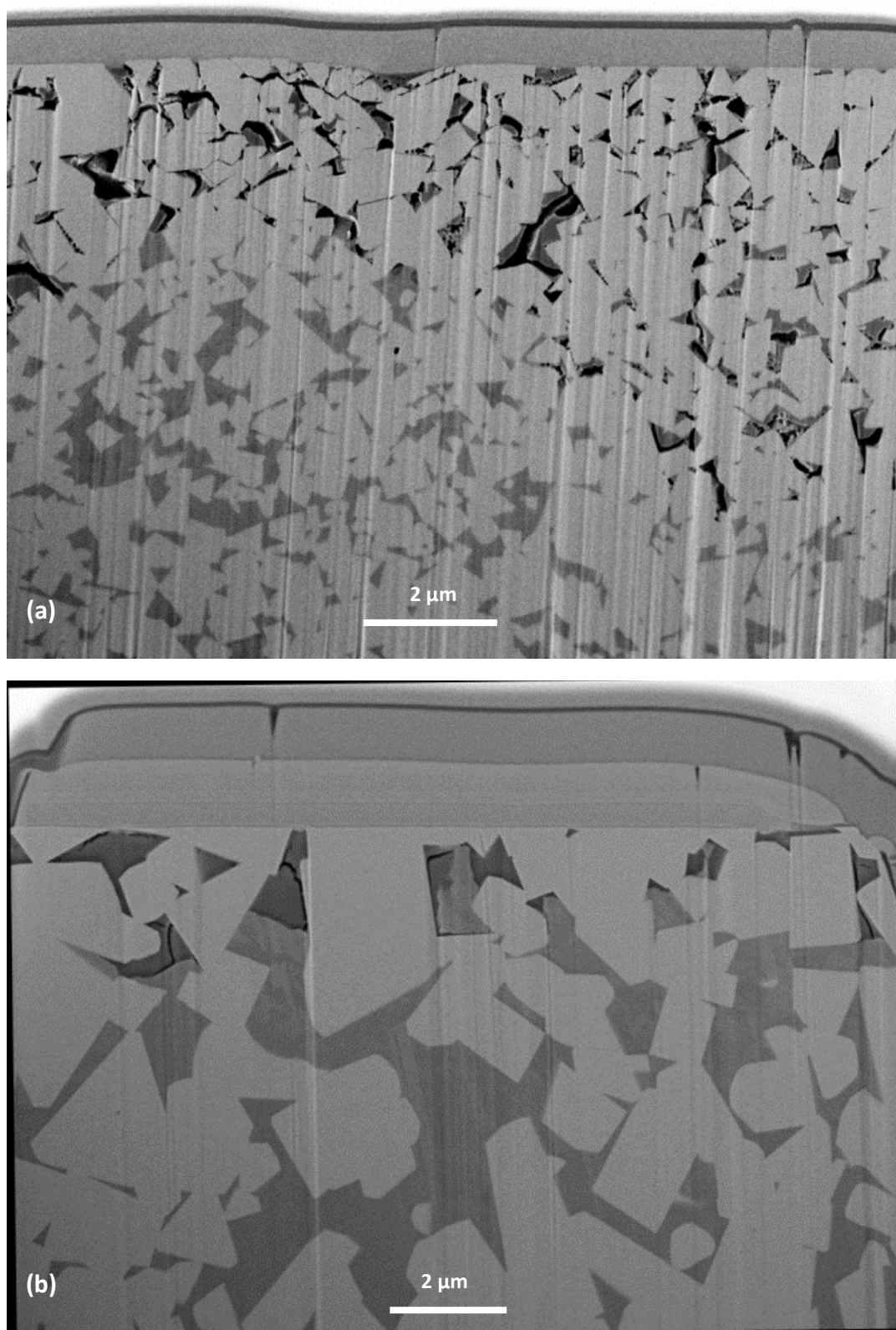


Figura 4.1. Comparación de imágenes de dos granos distintos, (a) ultra-fino (UF7) y (b) mediano (M7). El detalle en el caso del UF7 es más pequeño, lo que hace que detectar errores en la segregación automática en fases sea más difícil que para granos mayores, como el M7.

4.2. Discusión sobre la zona sin corrosión de UF7 (3.2).

Durante la visualización de la muestra UF7, se detecta una zona con una penetración menor de la corrosión, localizada inmediatamente bajo el cráter (ver Figura 4.2).

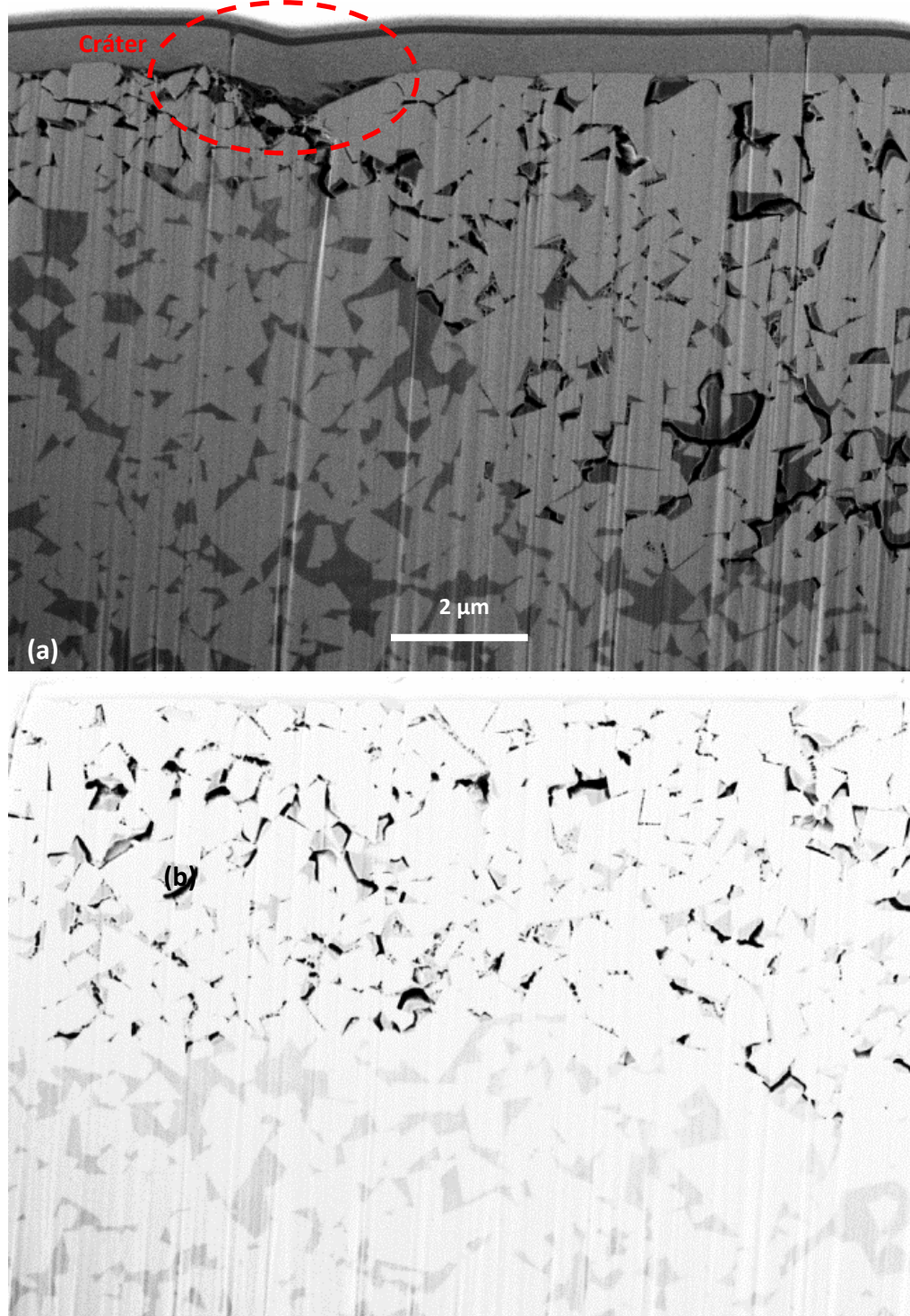


Figura 4.2. Imágenes de SEM de la muestra UF7 de secciones transversales al cráter. Misma escala, una situada bajo el cráter (a) y otra en una zona alejada (b). En la imagen de la derecha la penetración de la corrosión es relativamente homogénea, pero en la izquierda es mucho menor bajo el cráter.

Una posible explicación es que el ligante sin corroer no esté conectado con la capa superior. Esto se descarta al comprobar la conectividad a partir de la esqueletonización de todo el ligante (esqueleto *E_Binder*), cuyo resultado es que el volumen interconectado es superior al 99% del total. Esta característica es habitual para los metales duros, como se explica en la sección 1.1.2.

Otra posible explicación es que la presencia del cráter dificulte la penetración de la corrosión. En una zona sin cráter, el volumen disuelto por la corrosión forma fisuras estrechas (diámetro medio de unos 30 nm, **Tabla 3.5**) y el efecto de capilaridad en la solución corrosiva puede ser alto. Sin embargo, para la zona del cráter, este efecto de capilaridad puede verse atenuado al tener un diámetro mucho mayor en la entrada, por lo que no penetraría tanto en el material.

Con las herramientas de que se dispone para este proyecto, no puede descartarse ni concluirse que exista relación entre la presencia del cráter y existencia de una zona con menor penetración de la corrosión.

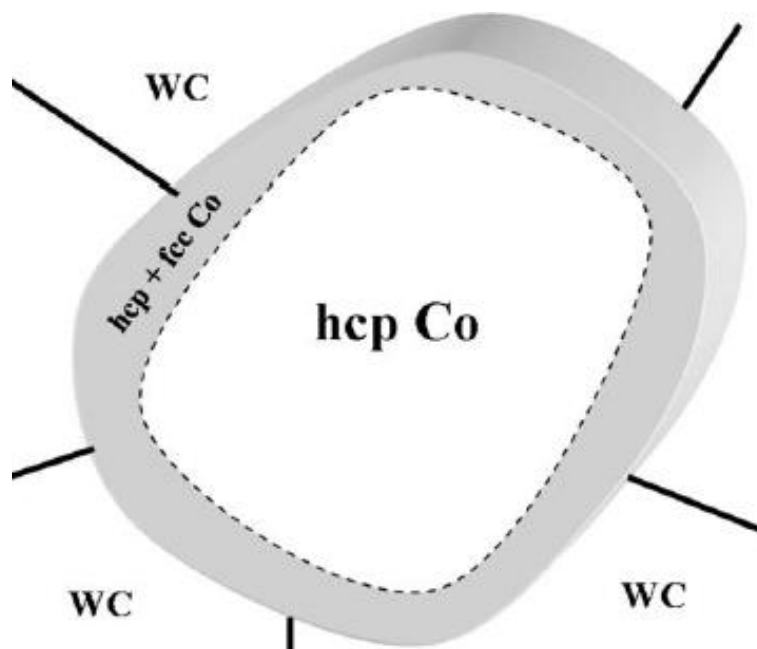
4.3. Discusión sobre las áreas de contacto entre fases (3.4.2)

En el apartado se explicaba que el volumen disuelto del ligante se encontraba en general envuelto de ligante sin disolver y no en contacto directo con los carburos. Los resultados cuantitativos apoyaban esta impresión, obteniéndose ratios del área de contacto *Void-Binder* sobre *Void-Carbide* (llamados en esta investigación Índice R) superiores a 10 en todos los casos. En el caso de una distribución aleatoria de fase Void, el índice R tendería a 1, ya que no existiría preferencia para ninguna de las dos áreas (*Void-Binder* o *Void-Carbide*)

En primera instancia se descartan posibles errores en el procesamiento de las imágenes. Existe la posibilidad de que se produjeran errores en la segmentación automática de fases o durante el proceso de aplicación de filtros, por lo que se comprueban varias imágenes sin procesar de las tres muestras, como las de la **Figura 4.3**.

Se comprueba que en general aparece fase ligante entre la fase disuelta y los carburos, y que estos errores no son la causa de unos valores R elevados. Otro punto que apoya esta afirmación es el hecho de que los valores mayores de Índice R (74,5 y 16,1) se dan para las muestras de mayor tamaño de grano, que son las que menor dificultad presentan para distinguir las fases.

El hecho de que la disolución del ligante tenga lugar en zonas interiores se corresponde con la literatura actual sobre corrosión en metal duro. Como se explica en el apartado 1.2, la fase del cobalto más resistente a la corrosión es la FCC, que se estabiliza al aumentar la concentración de W y C. Cerca de los granos de carburo, la concentración de estos elementos es mayor, por lo que el cobalto FCC se encuentra en zonas próximas a los carburos, como se ilustra en la **Reproducción de la Figura 1.5**. Por ello, sería lógico pensar que la zona atacada en primer lugar será el interior del ligante.



Reproducción de la Figura 1.5. *Distribución de fases de Co. En gris se marca la zona donde se puede encontrar la fase metaestable α (FCC), cerca de los granos de WC (exterior). Tomada de la fuente [12].*

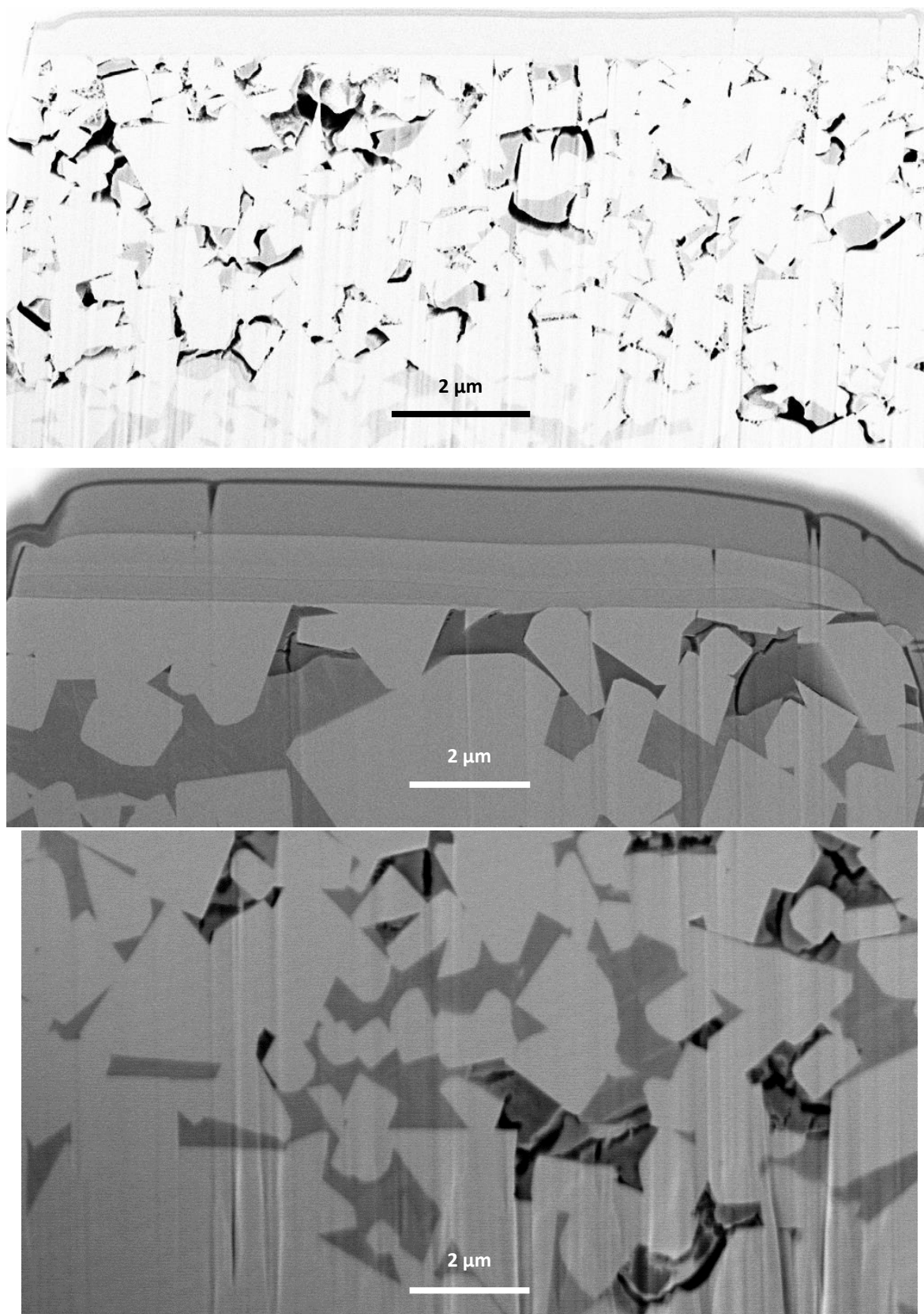


Figura 4.3. Imágenes SEM sin tratamiento informático de las muestras UF7 (a), M7 (b) y M15 (c). En las tres se observa que la fase disuelta tiende a aparecer en el interior del ligante más que en contacto con carburos.

4.4. Discusión sobre la esqueletonización (3.4.3)

Los resultados del **camino más largo** dan información sobre la conectividad del ligante. En el caso del esqueleto *E_Corr*, para la muestra M7 el valor es 6 veces mayor al de la muestra M15, sometida a corrosión durante un periodo 2 veces mayor. Esto significa que las zonas corroídas de la muestra M15 están menos conectadas que las de M7. Esto se ve claramente con otro dato que aporta la esqueletonización: como se explica en el apartado 3.4.3, la esqueletonización separa el esqueleto en grupos interconectados y facilita información sobre ellos. En este caso, si se toma el volumen de cada grupo y se compara con el volumen total del esqueleto, los resultados son los siguientes:

- M7: Un solo grupo agrupa a más del 99% del volumen.
- M15: Los tres grupos con mayor volumen contienen, respectivamente, el 47%, 41% y 8% del volumen total.

Por el contrario, los datos del esqueleto *E_Bind* son similares y, si se comparan los volúmenes de los grupos principales para este esqueleto, en ambos casos más del 99% del volumen total corresponde a un solo grupo. Esto indica que el ligante sí está interconectado, y que no hay diferencias importantes en la estructura de ambas muestras.

Sin embargo, en la parte superior de la muestra puede ocurrir que el ligante no esté conectado de forma local. Como se observa en la **Figura 4.4**, En la superficie de la muestra M15 hay grandes carburos que pueden dificultar la interconexión de las zonas de ligante.

En el caso de la muestra M7, la zona inmediatamente superior no tiene carburos tan grandes y el ligante está interconectado, como se ilustra en la **Figura 4.5**.

En cuanto al **diámetro medio** de los esqueletos, la **Tabla 3.6** muestra que el diámetro medio de la fase *Void* es prácticamente el mismo para los mismos periodos de corrosión, independientemente del diámetro medio del ligante original, y que aumenta al aumentar el periodo de corrosión.

Concretamente, el volumen disuelto en la muestra UF7 tiene un diámetro muy similar al de la muestra M7, pese a que la segunda tiene un diámetro medio de ligante 6 veces superior (ver). Esto indica que el fenómeno de disolución del ligante:

- Tiene el mismo mecanismo para ambas muestras.
- Es independiente del grosor de ligante a disolver.
- Está presente un fenómeno de capilaridad importante que favorece el avance de la disolución desde el exterior de la muestra al interior, más que el crecimiento diametral de la fisura iniciada.

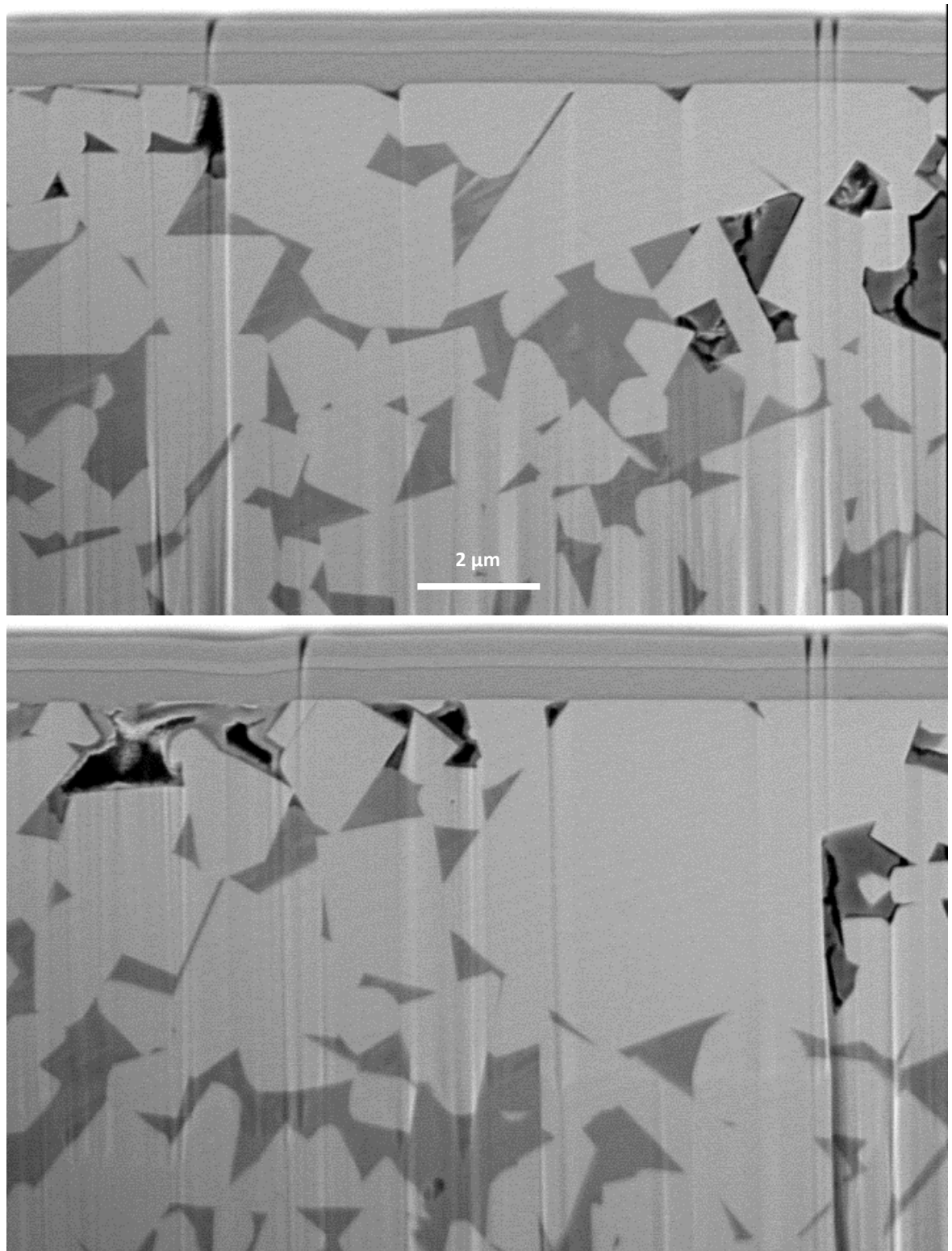


Figura 4.4. Dos imágenes de SEM de la muestra M15, sin procesar informáticamente. Misma escala, presencia de carburos de gran tamaño en la zona superior.

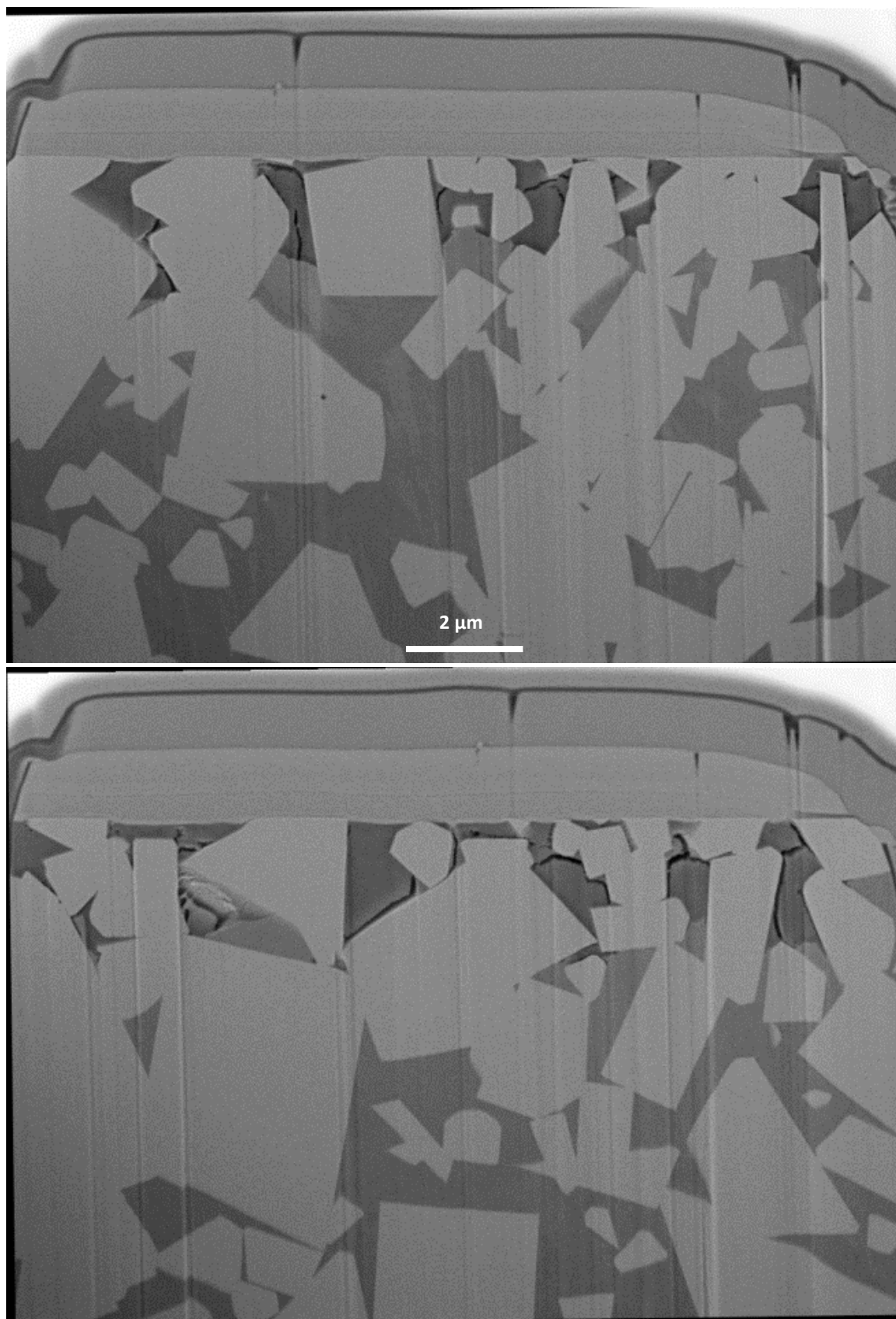


Figura 4.5. Dos imágenes de SEM de la muestra M7, sin procesar informáticamente, misma escala.

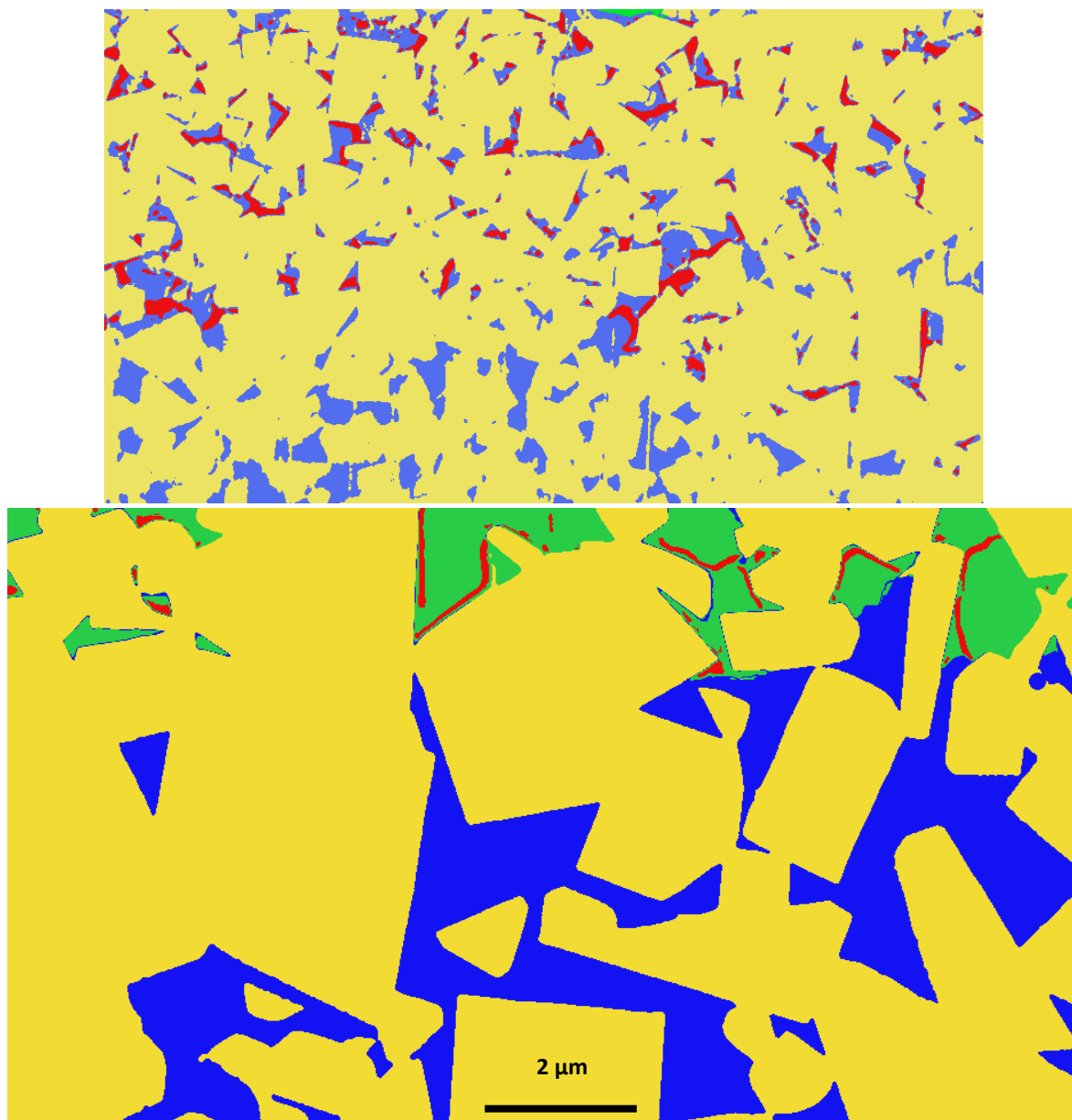


Figura 4.6. Comparación de dos imágenes procesadas con la misma escala, de la muestra UF7 (a) y de la muestra M7 (b), con las fases segregadas y en diferente color. En ambas la fase Void (*rojo*) tiene un grosor similar (diámetro medio) pese a que el ligante en (a) (*azul*) es varias veces más estrecho que en (b) (en *azul* y *verde*).

4.5. Discusión sobre las diferentes fases observadas y sobre el ataque del ligante en función de la distancia a la superficie (3.2 y 3.4.1)

En las muestras de grano mediano aparece una fase no presente en la muestra UF7, óxido de cobalto. Esta diferencia se debe probablemente a la pequeña adición de cromo que contiene la muestra UF7, se produce preferentemente en este elemento. Si se produce alguna oxidación de cobalto, esta tiene poco impacto en el volumen total del ligante y es virtualmente indistinguible en las imágenes.

Teniendo en cuenta sólo la fase disuelta, podría pensarse que la muestra UF7 se ha visto más severamente atacada por la corrosión que las muestras M7 y M15. Estas últimas, al no tener adición de cromo, son a priori menos resistentes a la corrosión. Los porcentajes de pérdida de material se exponen en la **Tabla 3.2** y son del 17,77% para la muestra UF7, 1,27% para la M7 y 8,76% para la M15.

Sin embargo, para considerar el efecto completo de la corrosión, debe tenerse en cuenta también la fracción oxidada. Considerando ambas fases como el volumen total afectado por la corrosión, los resultados cambian. En la **Tabla 4.1** se exponen los resultados de esta consideración.

Debe tenerse en cuenta que la muestra M7 llegaba a una profundidad de 8 μm , frente a los aproximadamente 6,5 μm de las muestras UF7 y M15. Para que todos los volúmenes sean comparables, en la **Tabla 4.1** se ha tomado un volumen de M7 que no supera los 6,5 μm de profundidad, por lo que estos valores difieren de los de la **Tabla 3.2**. Esto debe considerarse porque la fracción afectada por la corrosión decrece rápidamente con la profundidad, y volúmenes con mayor profundidad tendrán un porcentaje afectado total menor.

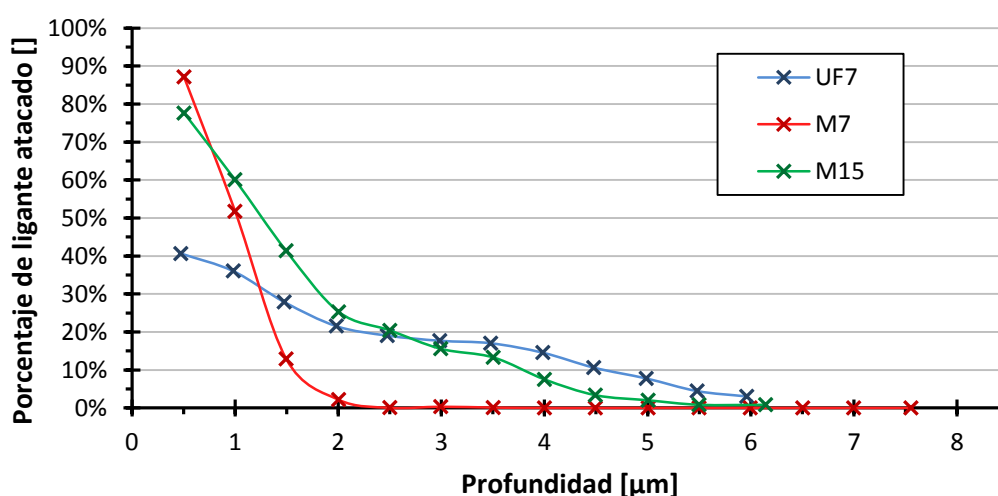
Muestra	Volumen disuelto	Volumen oxidado	Volumen total afectado por la corrosión
UF7	17,77 %	0 %	17,77 %
M7	1,81 %	20,03 %	21,84 %
M15	8,76 %	16,76 %	25,52 %

Tabla 4.1. Comparación de volumen disuelto y oxidado de las diferentes muestras, tomándose como volumen afectado por la corrosión la suma de los dos anteriores. En todos los casos, los volúmenes considerados tienen una profundidad de aproximadamente 6,5 μm desde la superficie y se considera el porcentaje sobre el volumen de ligante total.

Los resultados muestran que el grado con adición de cromo es ligeramente más resistente a la corrosión, y que periodos más largos de exposición a la solución salina implican mayor volumen afectado. El volumen oxidado de la muestra M15 es menor que la M7, probablemente por la disolución de los óxidos a lo largo del tiempo.

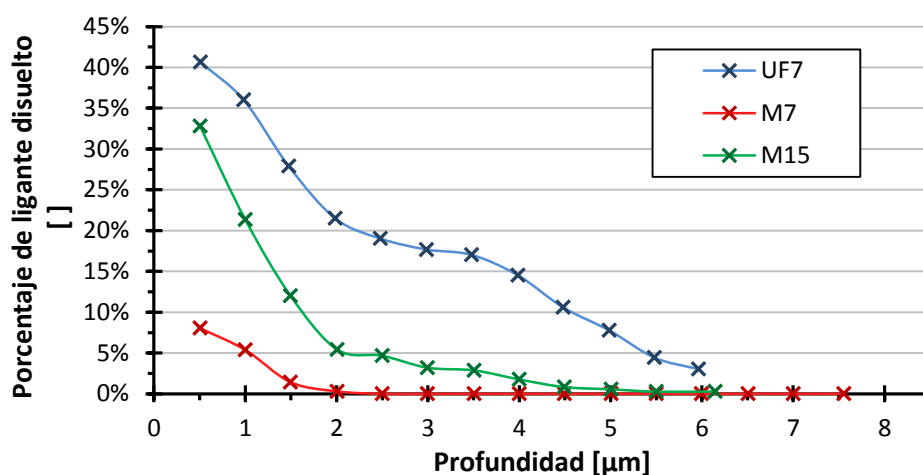
La distinción de dos fases distintas (disuelta y oxidada), que son consecuencia de la misma acción corrosiva, pone de manifiesto la actuación de dos mecanismos diferentes de corrosión sobre el cobalto. De alguna manera, el cromo parece inhibir la oxidación pero no el fenómeno de la disolución, por lo que es este último mecanismo el principal responsable de la corrosión en el caso UF7.

Considerando la acción de la corrosión en función de la distancia a la superficie, la **Figura 3.12** (reproducida a continuación) muestra que la evolución de las muestras M7 y M15 sigue un perfil exponencial, característico de fenómenos difusivos. En cambio, la muestra UF7 no sigue un perfil tan pronunciado, aunque parece claro que no es lineal. La penetración de este último es mayor, si bien el grado de afectación sobre el volumen de ligante es menor para capas superiores si se compara con M7 y M15.



Reproducción de la Figura 3.12. *Fracción volumétrica del material atacado (oxidado o disuelto) en función de la distancia a la superficie para las tres muestras. En el caso de la muestra UF7, al no observarse zona oxidada se contempla sólo el volumen disuelto.*

Comparando la evolución de la fase disuelta en función de la profundidad, en la **Reproducción de la Figura 3.10** a continuación se observa que las tres muestras siguen un perfil similar, aunque en magnitudes diferentes. Este hecho parece indicar que el mecanismo que gobierna la disolución en los tres casos es el mismo, viéndose más o menos favorecido por la presencia de cromo y el periodo de corrosión.



Reproducción de la Figura 3.10. *Fracción volumétrica de la pérdida de material en función de la distancia a la superficie para las tres muestras.*

A partir de las características estructurales de la corrosión en ambos grados, puede extrapolarse su comportamiento mecánico. En el caso UF7, aunque la zona afectada es menor, la pérdida de material es mayor, así como profundidad de penetración de la misma. Por lo tanto, en comparación con grados como el M7, puede esperarse una pérdida de propiedades mecánicas mayor, como el de resistencia a la fractura.

5. Conclusiones y trabajo futuro

Como resumen final de los resultados de la investigación, a continuación se repasan las conclusiones obtenidas más destacadas, haciendo especial hincapié en la evaluación de consecución de objetivos marcados al inicio del proyecto.

- Se ha obtenido un conjunto de secciones bidimensionales de tres muestras de WC-Co atacadas por la corrosión mediante la técnica FIB-SEM.
- Se ha desarrollado un proceso sistemático para el procesamiento de imágenes 2D. Se ha seguido con éxito y ha podido obtenerse un modelo 3D que incluye el volumen corroído.
- Se ha comprobado que el proceso y el modelo obtenido son robustos, y que los resultados obtenidos a partir de estos se corresponden con otros obtenidos mediante otras técnicas.
- Se ha analizado cuantitativamente la microestructura del modelo y se ha caracterizado con éxito el daño ocasionado por la corrosión.
- Se ha comprobado que, en ambientes neutros con elevada presencia de sales, la corrosión del metal duro tiene lugar preferentemente en el ligante y a través de dos mecanismos: oxidación y disolución.
- La adición de cromo inhibe el mecanismo de oxidación del cobalto y la disolución es la principal responsable de los daños ocasionados por corrosión. Eso conlleva una penetración más profunda en el metal duro, pero de menor extensión en las capas superficiales.
- El uso de la tomografía ha permitido obtener información única que no puede conseguirse con otras técnicas, como la posibilidad de conocer el volumen afectado por corrosión en función de la profundidad y el diámetro medio del ligante.

Durante este proyecto, ciertos aspectos no han sido totalmente explicados y se han hecho evidentes varias limitaciones de la técnica actual. Esto se resume a continuación, quedando como trabajo a realizar en el futuro.

- No se ha conseguido una explicación satisfactoria sobre la posible relación entre el cráter de la muestra UF7 y la falta de penetración en la zona inmediatamente inferior. Queda como trabajo a realizar el comprobar si es un fenómeno esporádico o se repite de forma general, debiéndose ofrecer una explicación satisfactoria en el segundo caso.
- La aparición de defectos en el corte de secciones (aparición de efecto cortina o cascada, avance irregular) ha sido constante. Queda para estudios posteriores el refinamiento de la técnica actual con el fin de reducir al máximo la aparición de estos.
- La correcta identificación de la fase *Void* ha sido difícil ya que se mostraba la pared posterior, y en muchos casos ha tenido que ser retocada manualmente. Para mejorar el contraste entre *Void* y *Binder*, en el futuro sería interesante usar el detector de electrones retro-dispersados en lugar de secundarios, ya que da una imagen más clara en el caso de orificios y huecos.

6. Coste del proyecto

Los costes derivados del proyecto pueden dividirse en coste de personal, coste de equipo y coste de software.

El personal que ha intervenido directamente ha sido el proyectista, Luis Isern, y el director del proyecto, Emilio Jiménez. Se ha estimado un gasto derivado de su colaboración en el proyecto a partir del nivel salarial actual y del conocimiento de presupuestos de proyectos anteriores realizados en el mismo departamento [38].

Otras personas han intervenido en el proyecto, sin embargo, al realizar intervenciones indirectas, su coste se ha imputado en otras partidas. Los dos casos principales son el técnico encargado del uso del FIB/SEM y el coste de preparación de probetas. Ambos se incluyen en el coste del equipo.

En el apartado de equipo, se ha necesitado un ordenador ajustado a los requisitos para el uso de *Avizo*, y también el uso del *FIB-SEM Zeiss Neon 40 Cross Beam* del CRnE. Para el primer caso se incluye el coste de compra de un equipo nuevo y para el segundo se computa el coste horario de uso de máquina, considerando el precio que se ofrece a empresas externas a la UPC.

En cuanto a software, ha sido necesaria la adquisición de una licencia *Avizo* y se incluye íntegramente.

El resumen de los costes aquí explicados se muestra en la **Tabla 6.1**, a partir de la cual puede obtenerse un gráfico circular que se muestra en la **Figura 6.1**.

Concepto	Cantidad	Coste unitario	Coste total
Proyectista	830 h	20 €/h	16.600 €
Director	40 h	60 €/h	2.400 €
FIB/SEM	62 h	250 €/h	15.500 €
Software	1 u.	5.760 €/u.	5.760 €
Ordenador	1 u.	800 €/u.	800 €
TOTAL			41.060 €

Tabla 6.1. *Tabla resumen de los costes del proyecto.*

Además de la división de costes por partidas, durante la realización del proyecto se ha seguido la evolución de los costes de manera mensual. El registro de los gastos a lo largo del tiempo puede beneficiar a futuros proyectos, ayudando a predecir cuándo se realizan los pagos de mayor envergadura.

El presente estudio se proyectó entre los meses de Julio y Octubre de 2013. Los gastos de este periodo se han agrupado en un solo concepto, llamado desarrollo, ya que el seguimiento mensual del gasto durante este periodo no aporta información relevante y a que la duración de la fase de desarrollo puede variar fácilmente en futuros proyectos. En él se incluye la adquisición del equipo informático y software. El inicio del trabajo experimental se produjo el mes de Noviembre y se prolongó hasta Mayo de 2014. El seguimiento de los costes se ha representado en la **Figura 6.2**.

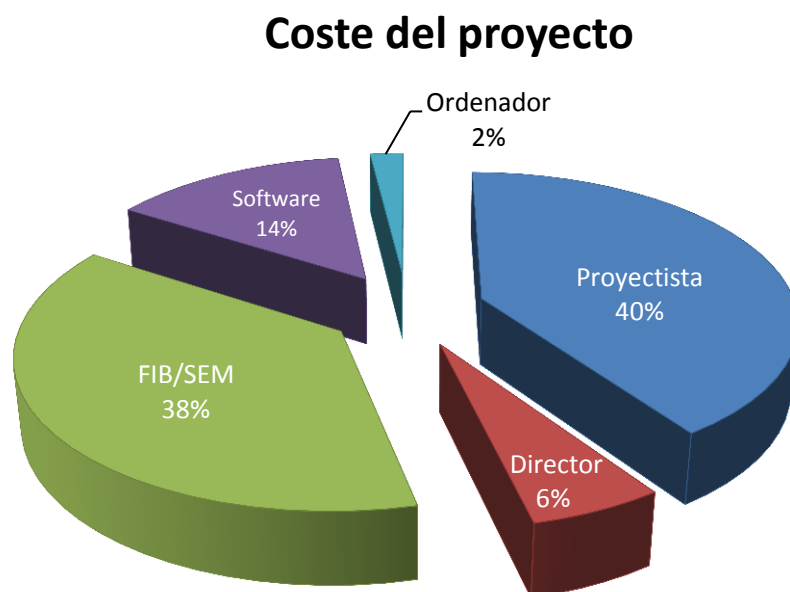


Figura 6.1. Gráfico de los costes del proyecto, elaborado a partir de la **Tabla 6.1**.

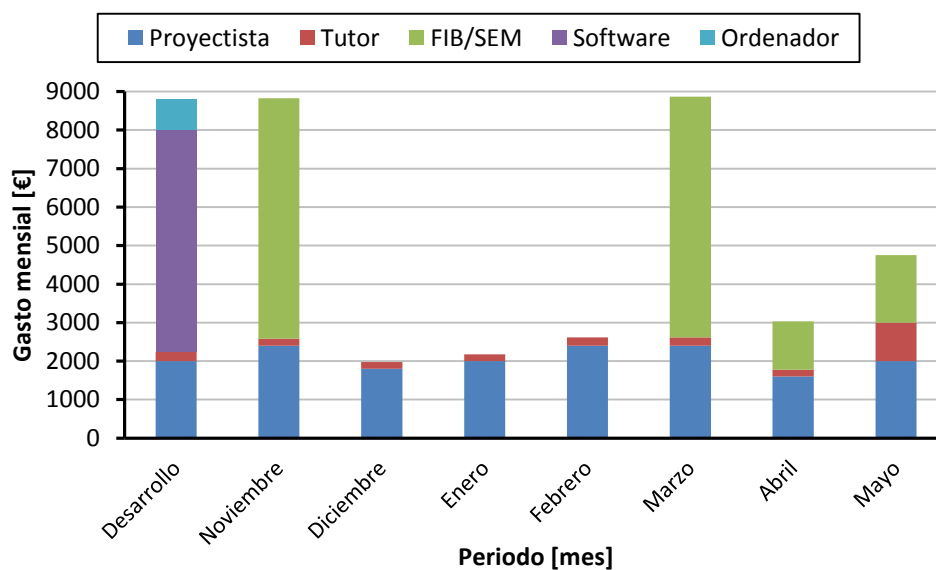


Figura 6.2. División mensual del coste del proyecto. Se distinguen las diferentes partidas.

7. Impacto ambiental

El desarrollo de esta investigación ha conllevado un impacto ambiental negativo. Las dos principales causas de este impacto son el uso de productos químicos y el reciclaje del metal duro.

Productos químicos

Para la producción del reactivo *Synthetic Mine Water* se utiliza:

- Agua destilada
- Na_2SO_4
- CaCl_2
- MgSO_4
- NaCl

La cantidad utilizada es menor a un litro de disolución por muestra. Para su reciclaje o eliminación se ha seguido la normativa europea de tratamiento de residuos.

Además, para el uso del FIB-SEM ha sido necesario el uso de varios productos químicos, aunque su control y reciclaje se han llevado a cabo por los técnicos del CRnE y también siguiendo la normativa vigente para el tratamiento de residuos.

Metal duro

El polvo de cobalto es perjudicial para el medio ambiente y la salud, siendo un material actualmente bajo estudio por sospecha de ser cancerígeno. Para la realización de este proyecto el material utilizado había sido previamente sinterizado, lo que reduce la peligrosidad del mismo.

Todo el metal duro, tanto probetas como residuos, ha sido posteriormente transferido a una entidad capaz de manejar su reciclaje adecuado.

Valoración general

Los riesgos medioambientales asociados a la realización de esta investigación son moderados y a pequeña escala, y se han seguido todas las directrices vigentes para el tratamiento de residuos. Por otro lado, la investigación de la corrosión del metal duro puede desembocar en el desarrollo de grados con una vida en servicio mayor, por lo que se reduciría el consumo del material para obtener la misma producción, lo que constituiría un impacto ambiental de naturaleza positiva.

Sin embargo, debido a que este proyecto se enmarca en una de las primeras fases de la investigación, es difícil cuantificar su impacto individual en el consumo de metal duro en el futuro.

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a todo el personal que ha intervenido de alguna forma en mi proyecto y que pertenece al *Centre d'Integritat Estructural i Fiabilitat dels Materials* (CIEFMA) y/o al *Centre de Recerca en Nano-Enginyeria* (CRnE), especialmente a los de NanoMechanics. Particularmente, gracias a Trifon Trifonov por todas las horas de FIB y por sus explicaciones acerca de su funcionamiento, y también al profesor Luis Llanes. Pese a su interminable trabajo, ha conseguido dedicarme tiempo para enseñarme dónde encajaba mi proyecto en el puzle de toda la investigación sobre metal duro del grupo de investigación CIEFMA.

En mi lucha para domar el software Avizo me han ayudado Miquel Turón, que abrió el camino, mi compañera Carmen, con quién he compartido interminables horas de trabajo, y su tutor Joan Josep Roa. Gracias a los tres.

No puedo olvidarme de José María Tarragó, espero que este proyecto sea una pieza muy útil para su doctorado. Tampoco de mi compañera Alba Felip, quien ha preparado las muestras, me ha enseñado todos los procedimientos y con quién he compartido el estrés del PFC.

Finalmente, gracias a mi tutor, Emilio Jiménez, por darme la oportunidad de trabajar en una de las líneas de investigación más punteras del centro nano, y por enseñarme y darme acceso a las entrañas de los laboratorios. Sabía que estaba eligiendo un buen tutor.

Todo esto no hubiera sido posible sin el esfuerzo de mis padres. Ellos han sacrificado mucho para que viniese a Barcelona a estudiar lo que me gusta y, aunque hemos pasado por momentos muy difíciles, me lo han dado todo sin dudarle un instante. Desde la primera línea hasta esta última están dedicadas a vosotros.

Bibliografía

- [1] G.S. UPADHYAYA. *Materials science of cemented carbides – an overview*. Materials and Design, vol. 22(6), pp. 483-489, 2001.
- [2] S. CHO, A. HERNANDEZ, J.O. AND J. LIRA-OLIVARES. *Phase Relations, Microstructure and Mechanical Properties of VC Substituted WC-10Co Cemented Carbide Alloys*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 15(4), 205-214, 1997.
- [3] SANDVIK HARD MATERIALS. *Cemented carbides, Sandvik new developments and applications*
[[http://www.hardmaterials.sandvik.com/sandvik/0130/HI/SE03411.nsf/7a5364adb7735b05412568c70034ea1b/651f6e334db04c46c125707600562c88/\\$FILE/Cemented%20Carbide.pdf](http://www.hardmaterials.sandvik.com/sandvik/0130/HI/SE03411.nsf/7a5364adb7735b05412568c70034ea1b/651f6e334db04c46c125707600562c88/$FILE/Cemented%20Carbide.pdf), consultado 15 de enero de 2014].
- [4] S.I. CHA, S.H. HONG, G.H. HA AND B.K. KIM. *Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC-10Co cemented carbides*. Scripta Materialia, vol. 41, pp. 1535-1539, 2001.
- [5] C.M. FERNANDES AND A.M.R. SENOS. *Cemented carbide phase diagrams – A review*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, vol. 29(4), pp. 405-418, 2011.
- [6] C.W. MORTON, D.J. WILLIS AND K. STJERNBERG. *The temperature ranges for maximum effectiveness of grain growth inhibitors in WC-Co alloys*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, vol. 23(4-6), pp. 287-293, 2005.
- [7] LIPPO INTERNATIONAL INC. *Cemented carbide products*
[<http://www.lippoinc.com/index4.html>, consultado 15 de enero de 2014].
- [8] K.Y. KANG, J.G. ROEMER AND D. GHOSH. *Microstructural characterization of cemented carbide samples by image analysis techniques*. Powder Technology, vol. 108(2-3), pp.130-136, 2000.
- [9] H-O. ANDRÉN. *Microstructures of cemented carbides*. Materials & Design, vol. 22(6), pp. 491-498, 2001.
- [10] H.E. EXNER. *Physical and chemical nature of cemented carbides*. International Metals Review, vol. 243(4), pp. 149-173, 1979.
- [11] G.S. UPADHYAYA. *Cemented Tungsten Carbides. Production, Properties and Testing. Chapter 6 – Microstructural Aspects of Cemented Carbides*. William Andrew Inc., pp. 166-192, 1998.
- [12] F.J.J. KELLNER, H. HILDEBRAND AND S. VIRTANEN. *Effect of WC grain size on the corrosion behaviour of WC-Co based hardmetals in alkaline solutions*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 27(4), pp. 806–812, 2009.
- [13] G.S. UPADHYAYA. *Cemented Tungsten Carbides. Production, Properties and Testing. Chapter 5 – Sintering Behaviour of Cemented Carbides*. William Andrew Inc., pp. 138-165, 1998.
- [14] N. ROMANOVA, P. CHEKULAEV, V. DUSEV, T. LIFSHITZ AND M. KURDOV. *Sintered Metal Carbides*. Moscow: MIR Publishers, 1972, pp. 144-178.
- [15] G.S. UPADHYAYA. *Sintered metallic and ceramic materials: preparation, properties and applications*. Chichester [etc.]: John Wiley & sons, 2000, pp 570-575.
- [16] K.H.J. BUSCHOW, ET AL. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology, vol. 10, Cermets and Hardmetals*. Oxford: Elsevier Science Ltd., 2001, pp. 1118-1123.

- [17] WIKIPEDIA. *Cemented Carbide* [http://en.wikipedia.org/wiki/Cemented_carbide, consultado 27 de enero de 2014].
- [18] COBALT DEVELOPMENT INSTITUTE. *Cobalt Facts, 7 – Cobalt in Cemented Carbide* [http://www.thecdi.com/cdi/images/documents/facts/COBALT_FACTS-Cemented_Carbides.pdf, consultado 15 de enero de 2014].
- [19] G.S. UPADHYAYA. *Cemented Tungsten Carbides. Production, Properties and Testing. Chapter 9 – Wear and Erosion of Cemented Carbides*. William Andrew Inc., pp. 237-248, 1998.
- [20] S. LUYCKX AND A. LOVE. *The dependence of the contiguity of WC on Co content and its independence from WC grain size in WC-Co alloys*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 24(1-2), pp. 75–79, 2006.
- [21] G.S. UPADHYAYA. *Cemented Tungsten Carbides. Production, Properties and Testing. Chapter 2 – Crystal Structure and Phase Equilibria*. William Andrew Inc., pp. 7-54, 1998.
- [22] K. JIA, T.E. FISCHER AND B. GALLOIS. *Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites*. NanoStructured Materials, vol. 10(5), pp. 875-891, 1998.
- [23] A.V. SHATOV, S.A. FIRSTOV AND I.V. SHATOVA. *The shape of WC crystals in cemented carbides*. Materials Science and Engineering: A, vol. 242 (1-2), pp. 7-14, 1998.
- [24] K.P. MINGARD, B. ROEBUCK, J. MARSHALL AND G. SWEETMAN. *Some aspects of the structure of cobalt and nickel binder phases in hardmetals*. Acta Materialia vol. 59(6), pp. 2277-2290, 2011.
- [25] B. ROEBUCK AND G. BENNET. *Phase Size Distribution in WC/Co Hardmetal*. Metallography, vol. 19(1), pp. 27–47, 1986.
- [26] H. SAITO, A. IWABUCHI AND T. SHIMIZU. *Effects of Co content and WC grain size on wear of WC cemented carbide*. Wear, vol. 261(2), pp. 126-132, 2006.
- [27] Z. FANG AND J.W. EASON. *Study of Nanostructured WC-Co Composites*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, vol. 13(5), pp. 297-303, 1995.
- [28] Z.Z. FANG, X. WANG, T. RYU, K.S. HWANG AND H.Y. SOHN. *Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, vol. 27(2), pp. 288-299, 2009.
- [29] S. HOCHSTRASSER (-KURZ), Y. MUELLER, C. LATKOCZY, S. VIRTANEN AND P. SCHMUTZ. *Analytical characterization of the corrosion mechanisms of WC-Co by electrochemical methods and inductively coupled plasma mass spectroscopy*. Corrosion Science, vol. 49(4), pp. 2002-2020, 2007.
- [30] A.M. HUMAN, B. ROEBUCK AND H.E. EXNER. *Electrochemical polarisation and corrosion behaviour of cobalt and Co(W, C) alloys in 1 N sulphuric acid*. Materials Science and Engineering: A, vol. 241(1-2), pp. 202-210, 1998.
- [31] G.S. UPADHYAYA. *Cemented Tungsten Carbides. Production, Properties and Testing. Chapter 11 – Corrosion and Oxidation of Cemented Carbides*. William Andrew Inc., pp. 254-261, 1998.
- [32] A.M. HUMAN AND H.E. EXNER. *Electrochemical behaviour of tungsten-carbide hardmetals*. Materials Science and Engineering: A, vol. 209(1-2), pp. 180-191, 1996.

- [33] S. SUTTHIRUANGWONG AND G. MORI. *Corrosion properties of Co-Based cemented carbides in acidic solutions*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, vol. 21(3-4), pp. 135–145, 2003.
- [34] A.M. HUMAN AND H.E. EXNER. *The Relationship Between Electrochemical Behaviour and In-service Corrosion of WC Based Cemented Carbides*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, vol. 15(1-3), pp. 65-71, 1997.
- [35] K. THORNTON AND H.F. POULSEN. *Three-Dimensional Materials Science: An Intersection of Three-Dimensional Reconstructions and Simulations*. Materials Research Society Bulletin, vol. 33(06), pp. 587-595, 2008.
- [36] I.M. ROBERTSON ET AL. *Towards an integrated materials characterization toolbox*. Journal of Materials Research, vol. 26(11), pp. 1341-1383, 2011.
- [37] N. YAO. *Focused Ion Beam Systems. Basics and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [38] M. TURÓN VIÑAS. *FIB tomography of WC-Co composites*. Proyecto Final de Ingeniería de Materiales, ETSEIB, UPC, 2012.
- [39] NATURE.COM. *Nature protocols*. Imaging three-dimensional tissue architectures by focused ion beam scanning electron microscopy.
[http://www.nature.com/nprot/journal/v6/n6/full/nprot.2011.332.html?WT.mc_id=TWT_NatureProtocols, consultado 3 de marzo de 2014].
- [40] YOSHIDA-NET.CO.JP. *Finecube. Computed Tomography*.
[http://www.yoshida-net.co.jp/en/products/x-raysystems/ct/finecube/new_p04.html, consultado 5 de marzo de 2014].
- [41] C. PUDNEY. *Distance-Ordered Homotopic Thinning: A Skeletonization Algorithm for 3D Digital Images*. Computer Vision and Image Understanding, vol. 72(3), pp. 404-413.
- [42] PARASOL (TEXAS A&M UNIVERSITY). *Algorithms & Applications Group Skeletonization*
[<https://parasol.tamu.edu/dsmft/research/app-cd/skeletonization/>, consultado 7 de marzo de 2014].